



TITLE:

残留性有機汚染物質の挙動とモニタリング指標に関する研究

AUTHOR(S):

津野, 洋

CITATION:

津野, 洋. 残留性有機汚染物質の挙動とモニタリング指標に関する研究.
2005

ISSUE DATE:

2005-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/80134>

RIGHT:

残留性有機汚染物質の挙動とモニタリング指標に関する研究

(課題番号：15510050)

平成 15 年度～平成 16 年度

科学研究費補助金基盤研究(C)(2)

研究成果報告書

平成 17 年 3 月

研究代表者 津野 洋

(京都大学大学院・工学研究科・教授)

残留性有機汚染物質の挙動とモニタリング指標に関する研究

(課題番号：15510050)

平成 15 年度～平成 16 年度

科学研究費補助金基盤研究(C)(2)

研究成果報告書

平成 17 年 3 月

研究代表者 津野 洋

(京都大学大学院・工学研究科・教授)

はしがき

本報告書は、平成 15 年度～平成 16 年度の科学研究費補助金基盤研究(C)(2)（課題番号：15510050）により実施された「残留性有機汚染物質の挙動とモニタリング指標に関する研究」の最終報告書である。

研究組織

研究代表者：津野 洋（京都大学大学院・工学研究科・教授）
研究分担者：山田 春美（京都大学大学院・工学研究科・助教授）
研究分担者：日高 平（京都大学大学院・工学研究科・助手）
研究補助者：天野 幹大（京都大学大学院・工学研究科・修士課程）
田中 康寛（京都大学大学院・工学研究科・修士課程）
新海 貴史（京都大学大学院・工学研究科・修士課程）

交付決定額(配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 15 年度	2,400	0	2,400
平成 16 年度	1,500	0	1,500
総計	3,900	0	3,900

研究発表

新海貴史, 田中康寛, 津野洋, 中野武, 松村千里：ムラサキイガイを用いた POPs の生物モニタリング手法の開発に関する研究, 平成 16 年度 瀬戸内海研究フォーラム in 京都, 2004

目次

第1章 序論	1
第1節 背景および目的	
第2節 文献考察	
第2章 成長過程での PCB の濃縮特性	14
第1節 概説	
第2節 調査・実験内容	
第3節 結果および考察	
第4節 結語	
第3章 海水中の PCB 測定におけるムラサキイガイの指標生物としての 適用性に関する検討	30
第1節 概説	
第2節 調査・実験内容	
第3節 結果および考察	
第4節 結語	
第4章 瀬戸内海における PCB の分布と濃縮特性	41
第1節 概説	
第2節 調査・実験内容	
第3節 瀬戸内海における PCB 分布	
第4節 起源推定	
第5節 PCB のムラサキイガイへの濃縮特性	
第6節 結語	
第5章 結論	88
参考文献	92

第1章 序論

第1節 背景および目的

PCB やダイオキシンに代表される有機化学物質は難分解性、揮散・移動性、生物濃縮性、毒性を持ち、残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)と総称される。この POPs は、その性質から食物連鎖を通じた生物濃縮により高次の生物へ高濃度で蓄積され、長期にわたり体内に残留するため、生態系および人体への影響が懸念されている。また、半揮発性のために大気を経由して極地へ拡散されることが知られており、製造地および使用地と異なる地域にも影響を及ぼすなど、その汚染は地球規模での広がりを見せている。このような現状から、現在世界的に対策の必要性が認識されており、今後もその動向を監視し続ける必要がある。特に、これらの化学物質はかなりの割合が海洋環境へと移行することが多く、その汚染の実態を理解することは、海洋環境や海洋生態系を保全する上で重要である。

難溶性の POPs は、一般に海水などの環境中での濃度が非常に低いため、その測定は高度な分析技術が必要とされる。また、水中での濃度は変動が激しく、海域汚染レベル把握のための有効なデータを手に入れることも容易ではない。そこで、POPs が生物濃縮しやすいということを利用した生物モニタリングが注目され、適用が試みられてきた。生物モニタリングは生体内に蓄積された化学物質を測定することで環境評価を行なう方法であり、水中や大気中の濃度と比べ極めて高い濃度で検出することができる。特に沿岸域においては、定住性がある、世界各地に広く分布している、採取が容易である、濃縮係数が多いなどの点から、二枚貝を指標生物としたモニタリング、いわゆる“マッセルウォッチ”が提唱¹⁾されており、我が国では、その対象生物種としてムラサキイガイが選定されている。しかし、生物モニタリング手法を現場に適用し、得られたデータを有効に活用するためには、指標生物のモニタリング対象物質の濃縮・蓄積特性を理解することが必須であるが、このような検討を体系的に行った研究は少ない。これらを明らかにすることで、本生物モニタリング手法により得られたデータのさらなる有効活用および他の類似化学物質への拡張が期待できる。さらに、POPs 汚染の特徴を考慮すると、モニタリングは広範囲で行われるべきものであり、さらなる広範囲での適用性というのも常に考慮されなければならない。

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、POPs の一つであり、過去に日本でも製造および使用され、現在も日本周辺海域でも検出されている化学物質である。魚介類への蓄積による人体への摂取および母乳からの摂取による次世代へのさらなる蓄積などが懸念されている。また、この PCB は、化学的特性の異なる多くの異性体を持ち、一度にその情報を得られるという点からも、PCB の環境中での動態の把握は他の POPs の環境中での把握に関して有用な知見を与えるものと考えられる。

また、瀬戸内海は美しい景観を持つ、貴重な漁業資源である、産業および人口集中地域である、海上交通が盛んなどの点から利用価値が高く、かつ保全されるべき閉鎖性水域であり、現状把握や保全のための調査・研究が多く行われているが、PCB について系統的に調査された報告は少ない。さらに、過去の PCB 出荷量は瀬戸内海周辺の関係府県で全国の

半分程度を占めており、瀬戸内海での PCB の挙動を把握することは非常に有用である。

そこで、本研究では、2001 年から 2004 年にかけて、瀬戸内海沿岸を対象として、海水ならびにムラサキイガイを採取して、含有する PCB 濃度を測定する調査を行い、ムラサキイガイの PCB 濃縮特性の把握および海水中 PCB 濃度測定におけるムラサキイガイの指標生物の適用に関する考察を目的とした。また、ムラサキイガイ用いた PCB モニタリング手法の瀬戸内海での適用性について考察するとともに、瀬戸内海における PCB 濃度および組成分布の把握を試みた。

第2節 文献考察

1.2.1 残留性有機汚染物質(POPs)とポリ塩化ビフェニル(PCB)

(1) 残留性有機汚染物質 (POPs)

POPs とは Persistent Organic Pollutants の略で、日本語では、「残留性有機汚染物質」と呼ばれている。以下にその特性を挙げる²⁾。

- ・ 難分解性：化学的安定性を持つため、環境中に放出されても分解されにくく、長期にわたり環境中に残留する。
- ・ 半揮発性（揮散移動性）：POPs の多くは半揮発性有機塩素化合物であり、蒸発によって空気中に拡散し、その後、大気循環で極地方に移動し、冷たい空気によって冷やされて凝縮し、地上や海洋に降下する。これにより広範囲に汚染が広がる可能性がある。また農産物や魚介類などの輸出入によって各国に拡散する危険性もある。
- ・ 低水溶性、高脂溶性：脂肪に溶けやすいため、生物の脂肪組織に濃縮されやすい。そのため女性が影響を受けやすく、母乳を介した次世代への影響が懸念されている。
- ・ 毒性：発ガン性や神経障害、免疫毒性、ホルモン異常などを生じる。近年、学問的および社会的にも全世界で大きな関心の的になっている内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）であると疑われている物質群である。

このような性質から、環境中に放出された POPs が、大気や海流等により運ばれ、発生源以上の高濃度で特定の地域で観測されている。これが海洋生物等に取り込まれ、食物連鎖を通じ生物体内において高濃度に蓄積(生物濃縮)されるという点が問題となっている。

国際的には、2000年にストックホルムにて「残留性有機汚染物質条約 (POPs 条約)」が合意され、POPs として指定された物質は 2025 年までに使用中止、2028 年までに処理終了が義務づけられた。POPs 条約では、現在 12 種類の物質が指定されているが、それは以下の物質である³⁾。

- ・ アルドリン ・ ディルドリン ・ エンドリン
- ・ ヘプタクロル ・ クロルデン ・ HCB (ヘキサクロロベンゼン)
- ・ マイレックス ・ トキサフェン ・ PCB (ポリ塩化ビフェニル)
- ・ ダイオキシン ・ フラン ・ DDT (ジクロロジフェニルトリクロロエタン)

また、POPs 条約対象物質は、ごみ焼却過程で発生するダイオキシン等の「非意図的生産物」、DDT 等の「農薬」、PCB 等の「工業原料」の 3 つに分類されている。

(2) ポリ塩化ビフェニル(PCB)

次に POPs のひとつである PCB について述べる。PCB は、ベンゼン環が 2 つつながったビフェニル骨格の水素 (H) が塩素 (Cl) で置換されたものの総称である。その基本構造を図 1.1 に示す。置換塩素の数により、 M_1CB (モノクロロビフェニル) から $D_{10}CB$ (デカクロロビフェニル) まで 10 種の

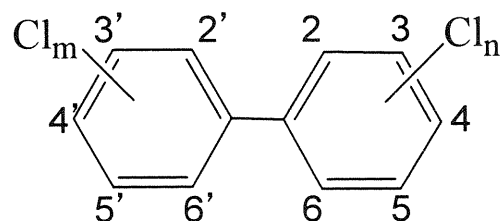


図 1.1 PCB の基本構造

同族体が存在し、またその置換位置によって理論上 209 種の異性体が存在する。

PCB は 1881 年にドイツのシュミットとシュルツによって初めて合成され、日本では鐘淵化学工業(1954 年)が「カネクロール(KC-***)」の商品名で、三菱モンサント (1969 年) が「アロクロール(Ar-***)」の商品名で、生産を開始した。商品の規格としての表示は、例えば鐘淵化学の KC-500 は“KC” = “カネクロール”、“500” = “主として 5 塩素化体”を、三菱モンサントの Ar-1254 の場合、“Ar” = “アロクロール”、“12” = “PCB”、“54” = “塩素含有率 54%”を表している。これらの PCB 製品は単体ではなく PCB 異性体の混合物である。その例として図 1.2 に KC-300 から KC-600 までの各置換塩素数別 PCB の同族体分布を示す⁴⁾。PCB の性質として、疎水性、絶縁性、不燃性などが挙げられる。そのためトランス・コンデンサなどの絶縁油、熱媒体、溶媒、塗料など広い用途に使用された。例えば KC-300 は主にコンデンサ等に用いられ、KC-600 は船舶塗料等に用いられた⁴⁾。表 1.1 に PCB の主な用途および用いられた主な品種を示す^{5), 6)}。

PCB は主に日本、ドイツ、イギリス、スペイン、フランス、イタリア、旧ソ連などで生産され、全世界での PCB の総生産量は 100 万 t と概算されるとの報告もある⁷⁾。発生源が北半球の中緯度地域に集中しているのも一つの特徴である。

世界中で広く使用された化学物質であるが、1966 年にスウェーデンの Jensen⁸⁾がオジロワシの分析によって環境中から初めて PCB を検出して以来、PCB の地球的規模の汚染が問題視されるようになった。日本においても 1968 年の「カネミ油症事件」(福岡) などにより PCB の毒性に対する関心が高まった。人体に及ぼす PCB の毒性としては色素沈着、皮膚障害、内臓障害、神経障害、免疫毒性、ホルモン異常、発ガン性などが分かっている。1972 年に行政指導により製造が中止され、1974 年に「化学物質の審査および製造等の規制

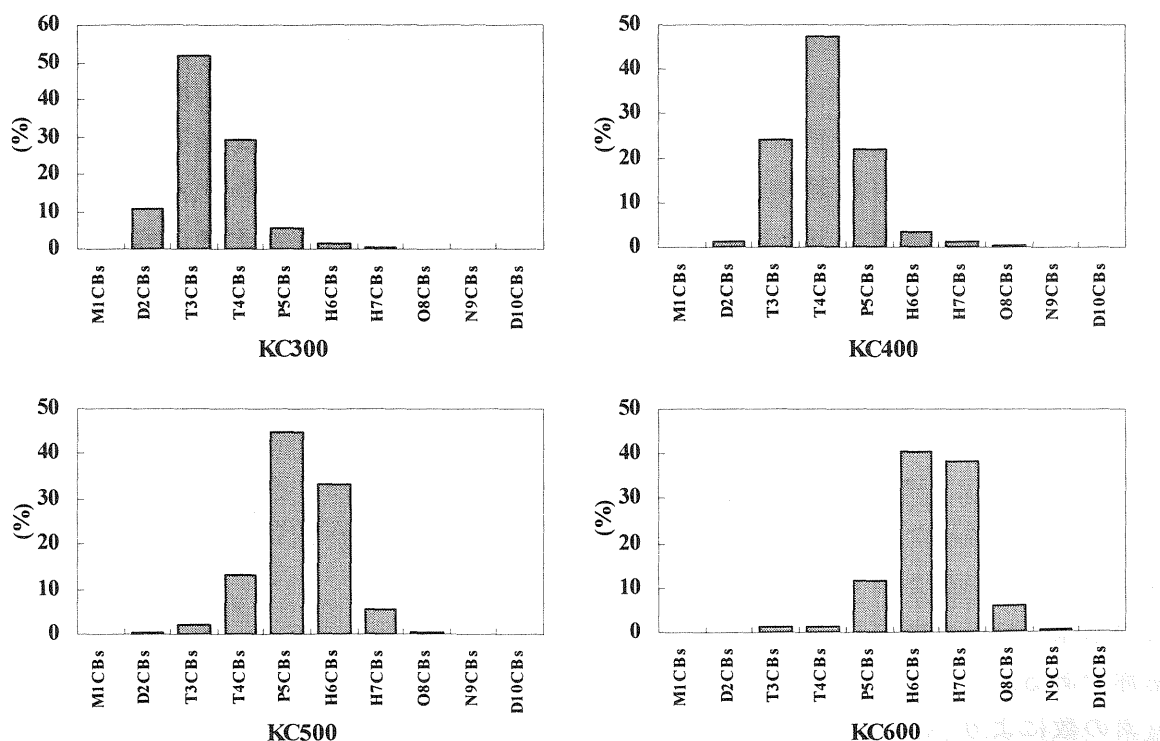


図 1.2 PCB 製品の同族体分布

に関する法律（化審法）」に基づく第1種特定化学物質に指定されたことで、製造・輸入・使用が禁止された。

日本における PCB の生産は 1954 年から 1972 年までの間に合計約 59,000 トンが製造され、そのうち 54,000 トンが国内使用され、その 3 分の 2 は電気絶縁用として用いられた。日本での生産量および使用量をまとめたものを表 1.2 に示す⁴⁾。現在、総生産量のうち約 1 割のみが回収されたにすぎず、残りは今もなお環境中に保管あるいは放置されているのが現状である⁹⁾。保管が長期にわたっているため、劣化した PCB を含んだ製品による環境汚染の危険性などが問題視され、対処法、処理技術の向上が急がれている^{10)、11)}。

PCB の環境への流入経路は、製造工場や使用工場からの放出、PCB を含む製品の廃棄や焼却、処理場や保管場所からの漏洩などがあり、大気、土壌、水系および生物汚染など広範囲の汚染を引き起こしている。

また、ダイオキシン類の発生と同様に、PCB の不完全な焼却処理などが原因で、さらに毒性の強いコプラナーPCB(Co-PCB)が生成されるおそれもある。この Co-PCB は、基本骨格であるビフェニルの 3,4,3',4'位の水素が塩素に置換した化合物を基本とし、さらに 5 あるいは 5'位が塩素に置換された PCB の異性体のことであり、平面構造を持ち、その強い毒性のためダイオキシン類にも分類される。一般に、3,4,5,3',4',5'位に塩素が置換した PCB 異性体は毒性が強いとされる¹²⁾。ダイオキシンは、通常は混合物として環境中に存在するので、摂取したダイオキシンの毒性の強さは、各異性体の濃度にそれぞれの毒性等価係数 (TEF: Toxic Equivalency Factor) を乗じた値を総和した毒性等量 (TEQ: Toxic Equivalent) として表わす。TEF とは、ダイオキシンの個々の異性体のそれぞれの毒性強度を、最も毒性が強いとされる 2,3,7,8-TCDD の毒性を 1 としたときの換算係数である。Co-PCB に分類される 12 異性体について表 1.3 にその構造式と TEF をまとめる¹³⁾。なお、本論文では、PCB の異性体番号は IUPAC 番号に従って表示するものとする。

本研究で PCB を POPs の代表物質とした理由として以下のような事が挙げられる。

- ① PCB が、過去に日本でも広く使用され、現在も環境中から検出されている。また、世界的に見ても、アジア沿岸域での生物モニタリングによる汚染調査によると、DDT などの農薬類は低緯度の途上国が主な発生源であり、低緯度付近で高濃度の蓄積が見られたのに対して、PCB などの工業原料は日本などの工業国が主な発生源であり、日本周辺の海域など中緯度付近の方が高濃度で検出されている¹²⁾。
- ② 環境省が行った内分泌攪乱化学物質の負荷量調査の結果、各調査において検出されており、環境濃度調査を優先実施するとしている物質である¹⁴⁾。
- ③ 魚介類への蓄積が問題となっている。魚介類は日本人の貴重な栄養源であるが、日本人におけるダイオキシン類の摂取量は約 7 割が食物である魚介類に由来し¹⁵⁾、そのうち約 1/2 は魚介類に含まれるコプラナーPCB による¹⁶⁾と言われている。東京湾奥部の魚類調査の例では、ダイオキシン類のうち約 8 割を Co-PCB が占め、その主要な汚染源として PCB 汚染の可能性があるとの報告もある¹⁷⁾。
- ④ 異性体が多く、高分解能 GC/MS 分析により、一度に全ての化学特性の多様な異性体のデータが手に入る。そのため PCB の詳細な化学分析より得られる情報や法則は、

単に PCB 汚染にとどまらず、その他の POPs や膨大な数にのぼる人工有機化学物質の環境動態を予測する有効な指標ともなりうる。

以上からから、PCB の環境中での調査を行うことは重要であると考えられ、本研究では PCB を対象物質とした。

表 1.1 PCB 製品とその用途 ^{5),6)}

用途			製品例・使用場所	主な品種	
P C B を主成分とするものか、 P C B	絶縁油	トランス用	ビル・病院・車両(地下鉄・新幹線ほか)・船舶などのトランス	KC-1000	Ar-T100
		コンデンサ用	蛍光灯・水銀灯の安定器用、冷暖房・洗濯機・ドライヤー・電子レンジなどの家電用・モーター用などの固定ペーパーコンデンサ、直流用コンデンサ・蓄電用コンデンサ	KC-300	Ar-1242
	熱触媒(加熱と冷却)		各種化学工業・食品工業・合成樹脂工業などの諸工程における加熱と冷却、船舶の燃料油予熱、集中暖房パネルヒーター	KC-300, 400, 500	サントアーム
	潤滑油		高温用潤滑油・油圧オイル・真空ポンプ油・切削油・染圧添加剤	KC-300, 400, 500	
P C B を添加したもの	可塑剤	絶縁用	電線の被覆・絶縁テープ・電気機器用プラスチック成型品・絶縁用含浸剤	KC-400, 500, 600	
		難燃用	ポリエステル樹脂・ポリエチレン樹脂・ゴムなどに混合		
		その他	接着剤・ニス・ワックス・アスファルトに混		
	塗料・印刷インキ		難燃性・耐食性塗料・耐薬品性塗料・耐水性塗料・印刷インキ	KC-500, 600など	
	複写紙		ノンカーボン紙(溶媒)・電子式複写紙	KC-300など	
	その他		紙や毛織物のコーティング・自動車のシーラント・陶器ガラス器の彩色・カラーテレビ部品・農薬の効力延長剤・石油添加剤	KC-500, 600など	

表 1.2 日本の PCB 生産・使用量(通商産業省その他)⁴⁾

(単位:t)

西暦	供給量			需要量							生産内訳	
	生産	輸入	合計	内訳					計		鐘淵化学	三菱モンサント
				電気	触媒	感圧	その他	輸出	含輸出	国内需要		
1954	200		200	200					200	200	200	
55	450		450	430	20				450	450	450	
56	500		500	430	50		20		500	500	500	
57	870		870	760	80		30		870	870	870	
58	880		880	740	100		40		880	880	880	
59	1260		1260	1060	120		80		1260	1260	1260	
1960	1640		1640	1320	170		150		1640	1640	1640	
61	2220		2220	1860	180		180		2220	2220	2220	
62	2190		2190	1640	240	10	200	100	2190	2090	2190	
63	1810		1810	1270	240	30	170	100	1810	1710	1810	
64	2670		2670	1920	400	100	210	40	2670	2630	2670	
1965	3000		3000	1980	450	170	240	160	3000	2840	3000	
66	4410		4410	2600	660	300	270	580	4410	3830	4410	
67	4480	60	4540	2370	730	390	270	720	4480	3760	4480	
68	5130	100	5230	2830	720	780	260	540	5130	4590	5130	
69	7730	110	7840	4220	1290	1300	330	590	7730	7140	7270	460
1970	11110	150	11260	5950	1890	1920	360	1000	11120	10120	9790	1320
71	6780	170	6950	4560	1160	350	100	730	6900	6170	6130	650
72	?	?	?	1016	85	0	0	753	1854	1101	?	?
合計	57330	590	57920	37156	8585	5350	2910	5313	59314	54001	54900+ α	2430+ β
%	99	1	100	68.8	15.9	9.9	5.4			100	-96%	-4%

注) PCB生産量について、国内総生産量58787t(鐘淵化学56326t、三菱モンサント2461t)、輸入1158t、輸出5318tとの通商産業省答弁がある(衆議院商工・環境連合審査会、1973年)

表 1.3 Co-PCB の各異性体と毒性等価係数¹³⁾

塩素数	IUPAC#	構造式	TEF
4	77	3,3',4,4'-Tetra chlorobiphenyl	0.0001
4	81	3,4,4',5-Tetra chlorobiphenyl	0.0001
5	105	2,3,3',4,4'-Penta chlorobiphenyl	0.0001
5	114	2,3,4,4',5-Penta chlorobiphenyl	0.0005
5	118	2,3',4,4',5-Penta chlorobiphenyl	0.0001
5	123	2',3,4,4',5-Penta chlorobiphenyl	0.0001
5	126	3,3',4,4',5-Penta chlorobiphenyl	0.1
6	156	2,3,3',4,4',5-Hexa chlorobiphenyl	0.0005
6	157	2,3,3',4,4',5'-Hexa chlorobiphenyl	0.0005
6	167	2,3',4,4',5,5'-Hexa chlorobiphenyl	0.00001
6	169	3,3',4,4',5,5'-Hexa chlorobiphenyl	0.01
7	189	2,3,3',4,4',5,5'-Hepta chlorobiphenyl	0.0001

1.2.2 生物モニタリング

水や大気、土壌などの環境媒体中からは様々な化学物質が検出されているが、環境媒体中の化学物質の濃度は、局地汚染などを除いて、一般に極めて低いレベルであることが多い。一方、生物の体内では脂溶性をもつなどの特定の化学物質が濃縮および蓄積され、環境媒体中の濃度よりも高いレベルを示すことが知られている。また、環境媒体中の測定値が瞬間的なものであり、時間的なばらつきが大きいのに対して、生物濃縮性の高い化学物質の生物試料中の測定値は、ある期間の摂取と排泄の積分値であり安定していると考えられる。このような点から、野生生物の体内に蓄積された化学物質を測定する生物モニタリングが注目されている。生物モニタリングは、生物濃縮という現象を利用し、蓄積された汚染物質の含有濃度を測定し監視することによって、環境中の汚染物質の濃度が定量限界以下であっても、広範囲の平均的分布や経年変動といった環境中での汚染の動向を知ることができる。生物モニタリングで系統的かつ定期的に測定することにより、生態系や人体への影響があるとされる化学物質の環境中での汚染レベルの推移を把握できるなど、多方面にわたり有効に利用しうるデータを得ることが可能である。また、食物連鎖を経由した生物への濃縮が評価できるという点から、人体への健康への影響評価という面からも効果的な手法であるといえる。

PCB を含む POPs は一般に生物中で分解されにくく、生物濃縮現象により細胞構成に使われた割合の逆数倍濃縮されることになる¹⁸⁾。従って、より食物連鎖の上位に位置し、長く生存しているものほど高濃度でこのような物質を含有することになる。このことにより、生物モニタリングは POPs の監視に有効な手段であると言える。

また、環境中に排出された化学物質は河川や地下水を通して最終的には海洋へ移動する。そのため、海洋汚染のモニタリングが重要となるが、すでに述べたように海水中での化学物質は低濃度であり、また、地形などの影響で空間的、時間的に不均一であるため、海水を対象としたモニタリングとその評価は容易ではない。このような点からも、POPs などの海域での汚染監視には生物モニタリングが有効となる。

測定対象生物として選ばれる生物を指標生物と呼ぶ。以下に一般的な指標生物に要求される特性を挙げる¹⁸⁾。以下のような条件を満たす指標生物を選定することによって、効果的な生物モニタリングを行うことができる。

- ・ 対象汚染物を高濃度で蓄積すること
- ・ 濃縮が生物の条件（大きさ、年齢、性別、生理状態など）によってあまり変動しないこと
- ・ 世界中に広くかつ多量に分布していること
- ・ 移動性が少ないこと
- ・ 環境中の化学物質の汚染レベルの変化を検出できること
- ・ 毎年同時期に同地点で、年齢や性別のそろった標本が安定して入手できること

現在、POPs 測定で用いられている主な生物には、ムラサキイガイやカキなどの二枚貝、イカ、魚、そしてイルカやクジラなどの海棲哺乳類が挙げられる¹⁹⁾。また、陸上の生物でも鳥やその卵を用いた例などが報告されている^{20)、21)}。その中でも、二枚貝は広範囲に分布している、容易に採取できるなどの多くの利点を持つことから、1975 年に沿岸域におけ

る二枚貝を指標生物としたモニタリング、いわゆる“マッセルウオッチ”が Goldberg によって提唱されて以来、各地で適用されている¹⁾。日本では、その対象生物としてムラサキイガイが選定されている。このため本研究では、沿岸域の PCB モニタリングとしてムラサキイガイを指標生物とした生物モニタリング手法を用いることとする。

1.2.3 ムラサキイガイ

ムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)は、イガイ科の二枚貝であり、潮間帯から亜潮間帯までの岩礁、養殖筏、浮標などに足糸で付着して群集で生息する²²⁾。ヨーロッパではムール貝として知られ、食用養殖物として重要であるため、生理・生態については広く研究がされている²³⁾。*Mytilus* 属には、*M. edulis* の他に *M. galloprovincialis*、*M. californianus* などがあり、*M. edulis* は北半球ではインド洋沿岸を除く広範囲に分布し、南半球でも南アメリカ、アフリカ、オセアニアの中～高緯度地域で見られる²⁴⁾、²⁵⁾。日本で広く見られるムラサキイガイは、外国から船に付着して移住してきたとされるが、*M. edulis* とは多少異なっており、地中海に分布する *Mytilus galloprovincialis* であるとの説もあるが²⁶⁾、これらは多数の地域で分布が重なり相互の交配による雑種も多いため外見だけで種を判別することは困難である²⁷⁾。

ムラサキイガイの生息範囲を決める最も大きな要因は海水の温度であり、おおよその範囲は 10℃～27℃、寿命はおおむね 2～3 年であるといわれている²²⁾。大きさは環境にもよるが、6～7cm にもなる。横浜港の潮間帯の例では、4～12 月（水温 12～26℃）の間ではほぼ直線的に成長し、その間の平均日間成長量（殻長）は 0 歳貝で 0.11 mm、1 歳貝で 0.05 mm であり、1～3 月には低水温（8～11℃）のため成長が見られなかった²⁸⁾。夏季の高温、冬季の低温は成長の阻害要因であり²⁹⁾、その影響の現れ方は場所により異なる。以上のことから、日本の気候においては水温が 10℃を下回るような冬場には生息、増殖が阻害され、5 月初旬頃から 10 月下旬頃までが一般的な生息期間、増殖期間であると考えられる。ムラサキイガイは主に海水中のプランクトン、有機懸濁物を餌とし、海水をろ過してそれらを摂取する。ろ過能力は非常に高いものがあり、殻長 6cm のムラサキイガイのろ水速度は 1.4L/h との報告もある³⁰⁾。そのため、プランクトンの量も成長に関する因子として重要である。

次に、ムラサキイガイの指標生物としての適用性について述べる。ムラサキイガイが指標生物として持つ利点として以下のような点が挙げられる³¹⁾。

① 世界各地で広範囲にわたり生息し、優占的な種である。

ムラサキイガイは世界各地で見られ、しかも繁殖力が強く、内湾における付着生物の最優先種の一つであることが多い。このことは採取を容易にし、地域と地域の比較を可能にする。

② 定住性でありその地点の化学物質を蓄積する。

ムラサキイガイは足糸を伸ばして岸壁に付着して生活をするため、生物モニタリングの指標生物としては他の移動性生物のようにどの地域の汚染を表すのかがあいまいであるといったことはなく、正確にその採取地点の汚染による影響を受けると考えられる。

③ 環境の状態にも広く適応する。

塩分濃度や、水温変化、季節などの環境状態に幅広く適応しているため、ほぼ一年中採

取が可能である。また、汚染に対しても比較的強いといわれている。

④ 体内の濃度と環境中濃度の間に相関がある。

ムラサキイガイ中の体内濃度は、その生息する地点の海水濃度を反映することが分かっている。また、PCBなどの異性体を持つ化学物質では、異性体によって生物への蓄積性が異なるため、生物濃縮によって組成の変化が起こりうる。そのため、鳥類や哺乳類など高次の生物となる程、水質の特徴が薄れていく可能性があるが、ムラサキイガイは比較的低次の生物であるので、水質の特徴を反映しやすいと言える。

⑤ 環境中濃度と平衡に達するまでの時間が短い。

生物による取り込み・蓄積にはある時間を要するので、生物中のレベルは環境中のレベルの実時間での反映ではなく、時間のずれがある。しかし、ムラサキイガイは約数日間から数週間で蓄積平衡に達すると報告されている³²⁾。このため、急激な負荷変動に対する応答の早期発見も期待されるなど、この蓄積平衡に達するまでの早さも利点となる。

⑥ 数が多くいつでも何度でも繰り返し採取することが可能。

ムラサキイガイは群集で生息しているため、一度に大量の試料を採取することが可能である。また、繰り返し採取することが可能であるため、経時的な変化を追うのも容易である。

⑦ 汚染経路が比較的単純である。

ムラサキイガイはろ過により水中の懸濁物をまとめて摂取する。食性が明らかになっており、底質を介さないため、海水からの経路のみに焦点を絞ることが可能である。

⑧ 代謝能力が低い。

生物モニタリングに用いられる魚や海洋哺乳類と比べて代謝能力が低いといわれている。そのため体内に化学物質が蓄積されやすい。

以上のような特質からムラサキイガイは指標生物としての有効性は高く、ムラサキイガイを用いることにより沿岸海域における化学物質の効果的なモニタリングを行なうことが可能であると判断できる。

1.2.4 化学物質の水生生物への蓄積と濃縮

有機化合物などの化学物質の生物への蓄積は、これらの化学物質の人や他の生物へのリスクアセスメントを行う際に考慮すべき必須の項目である。化学物質の蓄積性を表すものとして濃縮係数(BCF)がよく用いられる。BCFに大きな影響を与えるものとして、化学物質の疎水性と分子の大きさがある。また、その他にも暴露濃度、生物種や成長段階、水質条件などもBCFに影響を与える因子として挙げられる。ムラサキイガイのPCBなどの有機塩素化合物の主な蓄積メカニズムは、鰓を介した海水と体内の脂肪との間の平衡分配であるとされている³²⁾。ここでは、水生生物の化学物質の鰓を介した取り込みを中心に各因子についてまとめ、PCBのムラサキイガイへの濃縮と関連付けて考察することとする。

(1) 疎水性

一般に水生生物への化学物質の濃縮性は疎水性と正の相関があることがわかっており、Pow(オクタノール/水分配係数)とBCFの関係を表す様々の定量的構造活性相関(QSAR: Quantitative Structure Activity Relationship)式が提案されている^{33), 34), 35)}。このPowを変

数としたモデルは、生物濃縮は単に化学物質の暴露水と生物体の脂肪層との間の分配によって決まり、生理学的な障壁は影響を及ぼさないとの考えに基づいている。すなわち、これらのモデルは、以下のことを前提として成り立っている。すなわち、1)生物への取り込みと排出は対象物質の濃度に関する一次元の動力学に従い、BCFは暴露濃度に依存しない、2)取り込みは単に拡散によって制限される、3)魚と水との平衡は化学物質の疎水性と脂肪含量によって決まる、4)代謝は無視できる。これらのことから、現在、予測式の多くが比較的分解しにくく疎水性の高い有機塩素化合物について提示されている。

このモデルが有効であることは、 $\log Pow$ と実測の BCF の対数との関係を調べた多くの研究から証明されている。その一例として、魚類への濃縮において一般的によく用いられる式を示す³³⁾。

$$\log BCF = 6.85 \times \log Pow - 0.70 \quad (1.1)$$

このように、QSAR 式によって $\log Pow$ と BCF が関係付けられているが、 $\log Pow$ が 6 程度以上になると、 $\log Pow$ と一次元式に基づくとの相関は成り立たず、疎水性の高い化学物質で逆に濃縮性が減少することも分かっている³⁵⁾。これについては、以下の(2)で詳しく述べる。

QSAR 式の注意点としては、その式によって基になった BCF の対象化学物質や生物が異なるため、勾配と切片が異なる³⁴⁾。計算によって BCF を求めたい場合は、対象とする化学物質と、生物種に応じて、数多く出されている予測式の中から、どの式を選択するかが重要となる。ムラサキイガイと PCB の QSAR 式の適用性については、第 4 章第 4 節 4.4.3 で考察する。

(2) 分子の大きさ

化学物質の取り込みは、疎水性と大きく関係していることはすでに述べた。一方、上でも述べたように、疎水性が高すぎる化学物質では、逆に濃縮性が減少することも明らかになった。この現象の起こる一つの理由として、鰓での化学物質の透過性変化が考えられる。つまり、疎水性と分子の大きさの間には相関があるため、疎水性の高い場合でも立体効果に起因する生体膜透過の制約が起こるとされている³⁶⁾。この現象の解明のため、様々な化学物質の水中での生物濃縮に及ぼす分子の大きさの影響が検討されている。分子の大きさを表す指標として、分子量、分子容および分子のかさ高さなどがある。以下にそれぞれの検討例を挙げる。

有機塩素化合物について分子量と BCF を考察した例では、分子量が 300 付近で BCF が最大となり、分子量がこれ以上になると BCF の低下が認められるとの報告がある³⁷⁾。さらに、Oppenhuizen ら³⁸⁾は、分子の断面の最大幅が 9.5 Å 以上の分子では、魚体中にほとんど取り込まれないことを明らかにし、えらの細胞膜を通じた化学物質の透過膜には分子の大きさの限界があり、その限界は 9.5 Å としている。特に、ポリ塩化ナフタレン (PCN) の例では、塩素置換数が少ない PCN では、分子の疎水性が高くなるに従って BCF も高くなった。しかし、 $\log Pow$ が 6 以上になると、 $\log Pow$ が増加しても BCF は増大しなくなり、7 あるいは 8 塩素置換 PCN は水から魚体中に取り込まれなくなった。これについては、PCB でも同様の結果が得られている。PCB の海水からのムラサキイガイの BCF は、 H_7CB までは塩素数の増加とともに増加するが、それ以降は減少することが分かっている²⁹⁾。PCB の

分子量は 188.5~498.5、分子の断面の最大幅は D₁₀CB で 8.7 Å であり、O₈CB 以上から、分子の大きさによる障害が起こっていると考えられる。

このようなことから、BCF と logPow の関係に分子量を加味することで相関性が向上した式も見出されている³⁹⁾。

また、分子容についても同様の傾向が見られる。西原ら⁴⁰⁾は 14 種の魚種で測定された多様な構造の 128 化合物の BCF を解析し、分子容の増加に伴い BCF が低下し、魚類への取り込みの制約の閾値が 400~500cm³/mol 付近にあると推測している。

(3) 暴露濃度

BCF が疎水性の関数で示せるということは、鰓などに損傷を与えないような低い濃度レベルであれば、BCF が暴露濃度に依存せずに類似の値を示すことを意味する。事実、魚への BCF は暴露濃度を変えても大きく変化しないとの報告が多い⁴¹⁾。しかし、化学物質によっては、暴露濃度を変えると BCF が変化することが明らかにされている⁴²⁾。

PCB については、汚染濃度の異なる水中での魚やカキを用いた飼育実験⁴³⁾や、イガいの移植実験³²⁾から、体内濃度は暴露濃度を反映するという結果が得られており、暴露濃度が BCF の値に与える影響は小さいと考えられる。

(4) 生物種や成長段階

同じ汚染レベルに生息する生物でも種類や成長段階の違いによって脂肪含有量、代謝能力が異なり、また、体重に対する体表面率の違いによる体表からの吸収の寄与率も違うため、化学物質の濃縮性が異なる。一般に、化学物質の取り込みに影響を与える生物的要因としては、脂肪含有量と鰓の表面積が最も重要とされている。

疎水性化学物質の場合には、脂肪含有量は特に重要な因子である。数種の有機塩素化合物を異なる種の魚に一定期間暴露した実験より、各化学物質の BCF は脂肪含有量に比例することが示されている⁴⁴⁾。このように、比較的疎水性が高く代謝を受けにくい化学物質では、脂肪含量で説明できることが報告されている。ムラサキイガイと PCB についてもこの関係が成り立つかについては、第 4 章第 4 節 4.4.4 で考察する。

また、鰓と皮膚からの取り込みへの寄与率の比較では、比較的小さな魚では表皮からの取り込みが非常に重要となることが分かっている。さらに、うろこのない魚では、皮膚からの吸収の割合はさらに大きくなる可能性が高いことも明らかにされている⁴⁵⁾。しかし、ムラサキイガイは貝殻を有するため、表皮からの取り込みを無視できると考えられる。

(5) 水質条件

化学物質の取り込みは、水温、DO、pH、共存物質などの水質の影響も受ける場合があるとされる。以下に各項目についてまとめた。

①水温

PCB をファットヘッドミノーとグリーンサンフィッシュに、5~25℃までの温度範囲で曝露したところ、25℃での BCF は 5℃に比較して 10 倍程度大きくなり、BCF に及ぼす暴露温度の影響が大きいことが明らかにされている³³⁾。これは、高水温になると呼吸量が増えることによる取り込み量の増加が大きな理由であると考えられている。

②DO

鰓を通過する水の量は、水中の DO の減少に伴って増加するので、PCB のように非常に疎水性の高い化学物質の BCF は DO に依存すると考えられる。しかし、DO が異なる PCB の水溶液にグッピーを曝露した実験では、PCB の取り込みおよび排出速度は DO の影響を受けず、BCF も DO とは無関係であるとされている⁴²⁾。この結果は、前述の水温とは異なり、鰓を通過する換水量ではなく、魚体中の疎水性物質の拡散速度が、取り込みと排出速度を支配することを示している。

③pH

pH の BCF に与える影響は、pH によって存在形態の異なる酸やアミンなどでは大きい⁴²⁾。しかし、PCB は pH に関しては安定であり、影響しないと考えられる。

④共存物質

有機塩素化合物の濃縮に及ぼす類似物質の共存の影響を調べるために、DDT とその分解物の p、p'-DDE とヘプタクロルエポキシドを用いた実験では、共存物質が存在しても BCF に影響がないとの報告がある³³⁾。PCB も DDT と同様の性質をもつため、共存物質の影響はほとんどないものと考えられる。

以上のように、水生生物の鰓からの化学物質の取り込みを中心に述べたが、食物からの取り込み、すなわち腸管からの取り込みについても同様に分子量が関係すると言われている。タイセイヨウサケのポリ臭化ビフェニル (PBB) の取り込みを例にとると、水経路では、臭素置換数が 6 個以下の PBB しか取り込まれなかったが、えさ経路では臭素が 7 個以上の PBB も取り込まれ蓄積されていた。タイセイヨウサケの腸管からの取り込みの分子量は 600 程度が上限とされている⁴²⁾。このように、腸管経路では鰓経路の取り込みと比べて、分子量の大きいものまで取り込まれる傾向にあることが分かる。

以上のように、濃縮のメカニズムとしては、化学物質の物理化学的特性と生物学的要因が影響し合うため、化学物質や生物によって違いが現れるものと考えられる。特に、PCB は異性体が多く、化学的性質、生体内安定性および環境動態が多様であるが、上記のような因子に注目して解析を行うことで、有効な情報や法則が得られるものと考えられる。

第2章 成長過程でのPCBの濃縮特性

第1節 概要

本章では、PCBのムラサキイガイへの濃縮の経時的変化や貝の大きさによる変化を調査し、ムラサキイガイの成長過程でのPCBの濃縮特性を明らかにすることを試みる。

第2節 調査・実験方法

2.2.1 成長過程での濃縮特性の調査

ムラサキイガイの成長過程での濃縮特性を把握するため、大阪南港野鳥園地先の防波堤において、2003年6月18日に、殻長（最も長い部分の長さ）1.0cm程度のムラサキイガイ200体を採取し、45×45×25cmのステンレスかご（目幅φ3mm）に入れ、かごの上部が潮間帯となるように吊り下げた。そして、かごの中のムラサキイガイについて、週に1度の頻度で殻長を測定し、また月に1度の頻度で数匹採取しPCBの分析を行った。8月10日には台風の影響でかごが破損し、ムラサキイガイが流失したため、8月27日には20×20×15cmのステンレスかご（目幅φ5mm）に新たに現地採取の殻長3.0cmのムラサキイガイ100体を投入し、12月24日まで6ヶ月にわたり実験を継続した。

これらの測定日には海水も採取し、pH、DO、塩分濃度、全窒素（TN）、溶存態窒素（DN）、クロロフィルa、SSもPCB濃度と合わせて測定した。水温、pH、DO、塩分濃度については水質マルチモニタリングシステムU-21（HORIBA社製）を用い、現場にて測定を行った。TN、DN、クロロフィルa、SS、PCB濃度の4項目は海水を現地で採取し、実験室に持ち帰った後、分析を行った。各測定項目の測定方法を表2.1にまとめて示す。

また、11月12日には、現地採取のムラサキイガイについて、殻長と殻高、ならびに軟体部の湿重量と乾重量（80℃で6時間乾燥後）を測定し、これらの相関関係を求めた。

表 2.1 水質測定項目と測定方法

	測定項目	分析方法	使用機器
現場測定	pH	ガラス電極法	水質マルチモニタリングシステムU-21 (HORIBA社製)
	DO	隔膜ガルバニ電池法	
	塩分濃度	導電率換算	
	温度	サーミスタ法	
実験室測定	TN、DN	紫外線吸光光度法 (アルカリ性ペルオキシ二硫酸 カリウム 120℃加熱分解)	オートアナライザーⅡ (ブラン・ルーベ社製)
	クロロフィルa	吸光光度法	紫外可視分光光度計 UV1600 (島津製作所製)
	SS	下水試験法に準ずる	濾紙：ガラスフィルター GF/B (Whatman製)
	PCB	次節参照	次節参照

2.2.2 貝の大きさによる濃縮特性の影響調査

現地海域で生息しているムラサキイガイの成長を反映する殻長の大きさによるPCB濃度の変化を把握するために、大阪南港南5丁目地先、神戸市ポートアイランド港島2丁目地先および武庫川鳴尾浜2丁目地先においてムラサキイガイおよび海水を採取し、各々の中のPCB濃度の測定を行った。この測定では、海水中のPCB濃度は溶存態と懸濁態を分離せずに行った。この場合、南港では2002年の9月18日に種々の大きさのムラサキイガイを採取し分析に供した。また、ポートアイランド及び武庫川では、2001年6月3日から10月29日までの間でおおよそ1ヶ月に一度の頻度で採取し、季節的な成長に伴う大きさの変化も反映するようにした。

2.2.3 PCB 分析方法

PCBは微量汚染物質であり、環境試料の場合、通常では定量限界以下であるため濃縮を行う必要がある。本研究では、環境省「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(1998年)⁴⁶⁾に準拠して、以下の手順に従って海水中およびムラサキイガイ中のPCB測定に関する前処理ならびに高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行った。なお、海水については、溶存態PCBと懸濁態PCBを別々に測定した。ムラサキイガイについては、軟体部20gを測りとり試料とした。これらの方法により試料を処理し高分解能GC/MSを用いることで、各異性体毎の濃度を測定することができる。その手順については以下のとおりである。

(1) 海水中の溶存態PCB測定に係る前処理

海水中の溶存態PCB測定に係る前処理の手順を以下に述べる。また、その手順のフローチャートを図2.1に示す(図2.1のろ液側のフローを参照のこと)。

- ①海水約12Lをろ過したろ液に*n*-ヘキサン200mLを加え、24時間スターラーで攪拌した。
- ②ヘキサンを取り出し、分液漏斗に入れサロゲート物質(Wellington社 MBP-CG)1000pgを添加し、しばらく静置した。サロゲート物質は後に記載する方法で定量するのに必要であるため添加した。
- ③濃硫酸を約50mL加えて振り混ぜた後、ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ④ヘキサン層の濁りがとれない場合は、濃硫酸を分離し再び濃硫酸を約50mL加えて振り混ぜた後、ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ⑤濃硫酸を分離し、ヘキサン層をイオン交換水で4回洗浄後、無水硫酸ナトリウムを適量加え脱水した。
- ⑥濃縮装置(Zymark社、ターボバップ500)を用いてヘキサンが約0.1mLになるまで濃縮した。
- ⑦シリンジスパイク(Wellington社 MBP-70,101)を500pg加えたのちGC/MSで測定した。

(2) 海水中の懸濁態PCB測定に係る前処理

SSに吸着している懸濁態PCB測定に係る前処理の手順を以下に述べる。また、その手順のフローチャートは図2.1の懸濁物側のフローに示される。

- ① 海水をろ過した後 SS を含んだ濾紙(whatman 社 GF/B)にアセトン 30mL を加え、超音波振とうを行なった後 3000rpm で 10 分間遠心分離した。上澄み液を分液漏斗に移し、再びアセトン 30mL を加え同様の操作を行なった。
- ② *n*-ヘキサン 30mL を加え①と同様の操作を行なった。
- ③ 上澄み液を合わせ、サロゲート物質(Wellington 社 MBP-CG)1000pg を加えてからしばらく静置した。
- ④ イオン交換水 200mL を加え、軽く振り混ぜた後ヘキサン層を分取した。
- ⑤ 水層に *n*-ヘキサン 60mL を加え、振り混ぜた後ヘキサン層を分取して③のヘキサンに合わせた。
- ⑥ 濃硫酸 50mL を加えて振り混ぜた後、ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ⑦ ヘキサン層の濁りがとれない場合は、濃硫酸を分離し再び濃硫酸を約 50mL 加えて振り混ぜた後、ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ⑧ 濃硫酸を分離し、ヘキサン層をイオン交換水で 4 回洗浄後、無水硫酸ナトリウムを適量加え脱水した。
- ⑨ 濃縮装置 (Zymark 社、ターボバップ 500)を用いて約 0.1mL になるまで濃縮した。
- ⑩ シリンジスパイク(Wellington 社 MBP-70,101)を 500pg 加えたのち GC/MS で測定した。

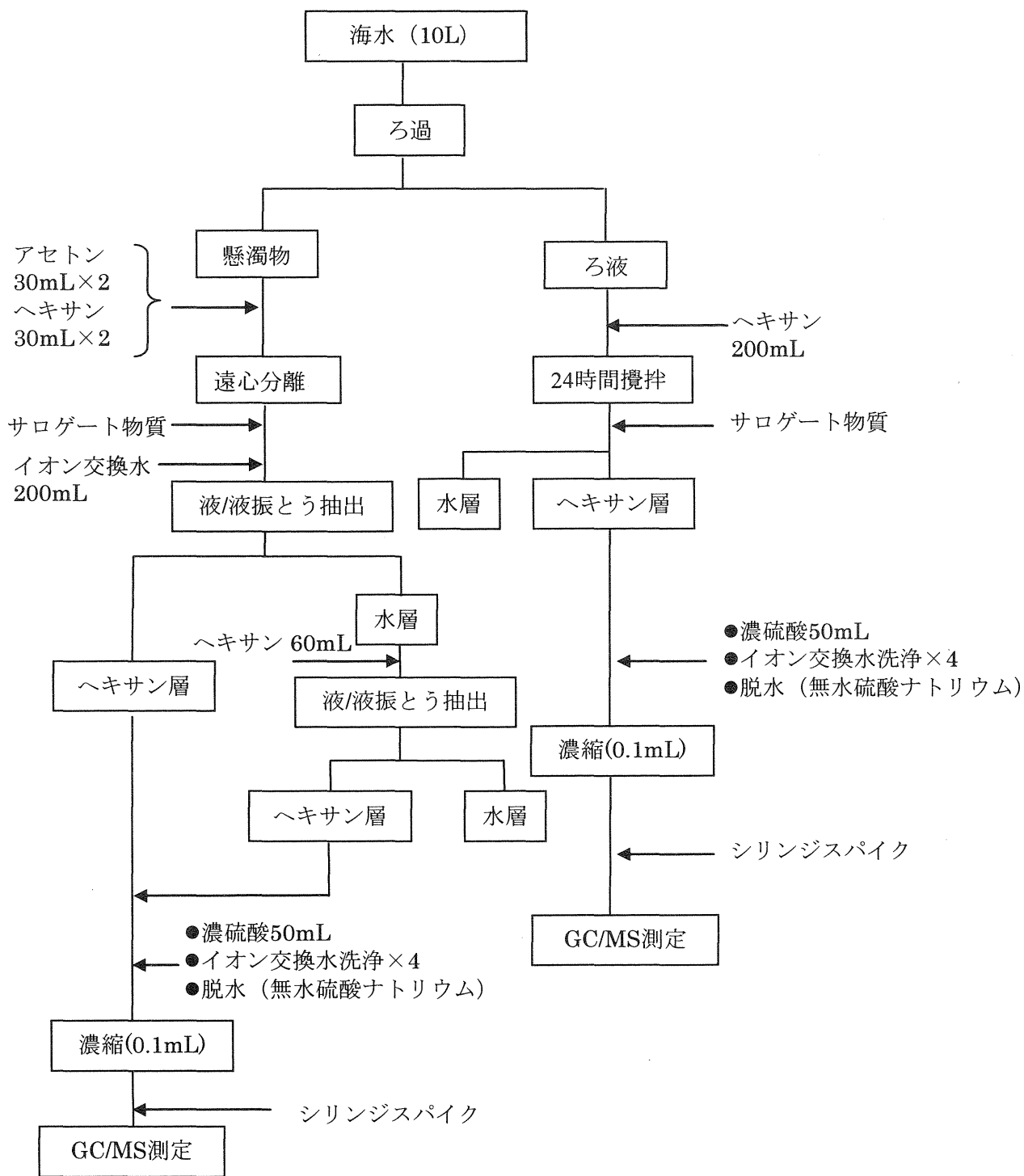


図 2.1 海水試料の PCB 測定に係る前処理

(3) ムラサキイガイ中の PCB 測定に係る前処理

ムラサキイガイ中の PCB 測定に係る前処理の手順を以下に述べる。また、手順のフローチャートを図 2.2 に示す。

- ① ムラサキイガイ軟体部 20g にアセトン 50mL を加え、ホモジナイザー (Heidolph 社、DIAX600) を用いて 10 分間ホモジナイズした。
- ② 50mL 遠沈管に移し、3000rpm で 15 分間遠心分離した。
- ③ 上澄み液をガラス瓶に移し、それに 1M KOH エタノール溶液 70mL を加え、80℃で 1 時間水浴した。
- ④ 分液漏斗に移してサロゲート物質(Wellington 社 MBP-CG)1000pg を加えてからしばらく静置した後、イオン交換水、*n*-ヘキサンをそれぞれ 75mL ずつ加えて振とう器 (大洋科学工業株式会社、RECIPRO SHACKER SR-II) で 10 分間振り混ぜ、その後ヘキサン層のみを取り出し、水層に再び *n*-ヘキサン 75mL を加えて 10 分間振り混ぜた。
- ⑤ アセトン、水層をヘキサン層と分離し取り除き、④で取り出したヘキサンを分液漏斗に戻し、さらに濃硫酸約 50mL を加えて振り混ぜた後ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ⑥ ヘキサン層の濁りがとれない場合は、濃硫酸を分離し、再び濃硫酸を約 50mL 加えて振り混ぜた後、ヘキサン層が無色になるまで静置した。
- ⑦ 濃硫酸を分離し、イオン交換水で 4 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを適量加えて脱水した。
- ⑧ 濃縮装置 (Zymark 社、ターボバップ 500)で約 0.1mL になるまで濃縮した。
- ⑨ シリンジスパイク(Wellington 社 MBP-70,101)を 500pg 加えたのち GC/MS で測定した。

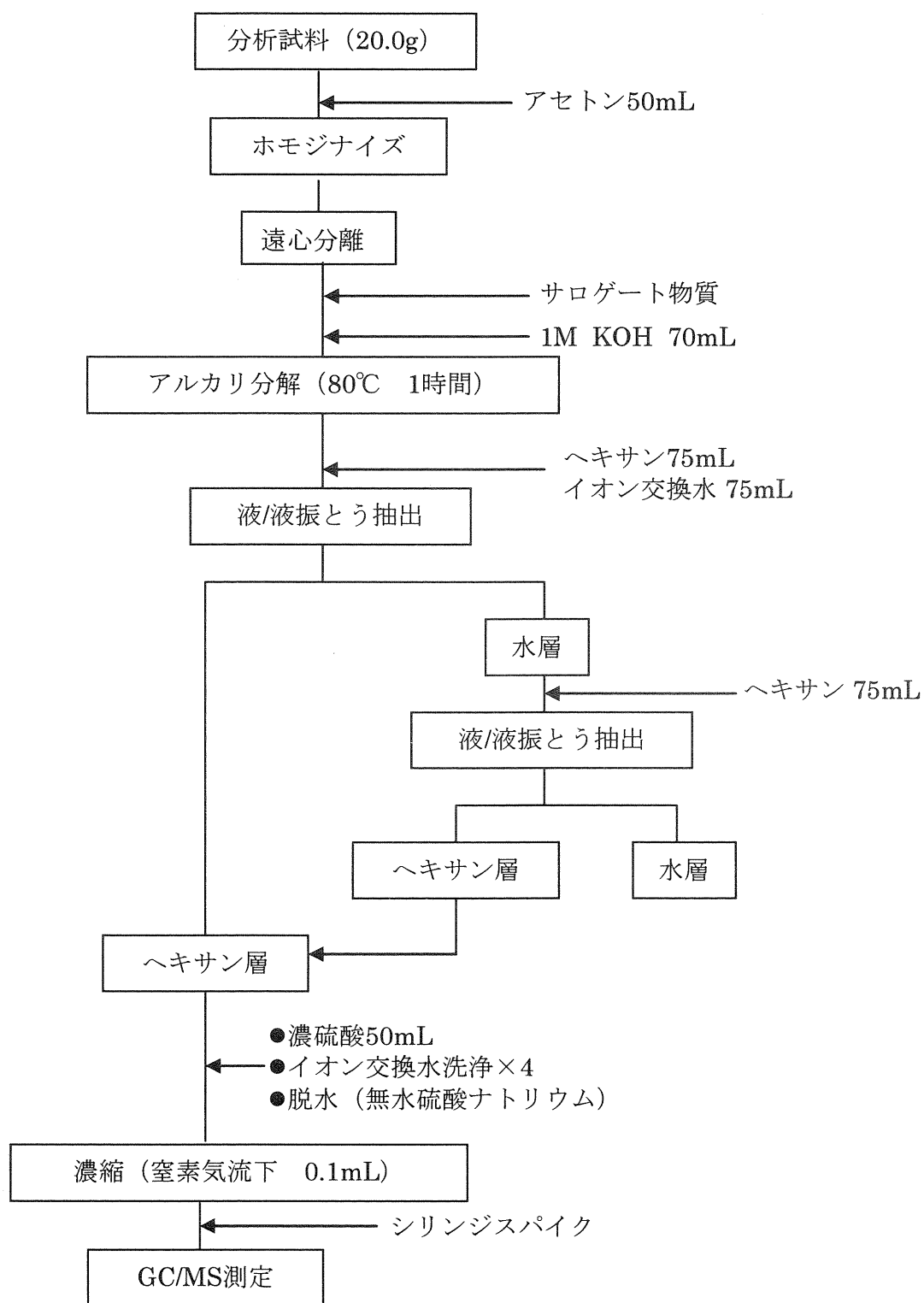


図 2.3 ムラサキイガイの PCB 測定に係る前処理

(4) 測定条件および内標準物質の組成

海水中ならびにムラサキイガイ中の PCB 濃度の測定には、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた。その時の測定条件を表 2.2 に示す。また、濃度を測定するためにそれぞれの試料にはサロゲート物質を添加する必要があるが、それには ^{13}C -PCB(MBP-CG Wellington 社製)を用い、一回目に抽出を行った段階で 1000pg 添加した。サロゲート物質の組成を表 2.3 に示す。なお、シリンジスパイク(内標準物質)として ^{13}C -PCB の #70 および #101 をそれぞれ 500pg 添加しサロゲート物質とのピーク面積の比から回収率を求め、回収率の確認を行った。

PCB の濃度は検量線法を用いて計算した。事前に標準試料を用いて検量線を作成し対象物質とサロゲート物質の感度係数(RF)を式 3.1 から求め 検量線を作成した。次に試料の各対象物質とサロゲート物質のピーク面積値の比から検量線により検出量を求め(式 3.2)、その後、試料量で割ることで対象物質の濃度を計算した。なお、GC/MS の検出限界値は「外因性内分泌攪乱化学物質暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」⁴⁶⁾ に準拠し、海水試料で 1 pg/L、SS で 0.1 pg/mg、ムラサキイガイ試料で 1 pg/g-wet として定量した。

$$\text{RF} = \frac{\text{As}}{\text{Ais}} \times \frac{\text{Cis}}{\text{Cs}} \quad (3.1)$$

$$\text{検出量(pg)} = \frac{\text{A}_1}{\text{A}_2} \times \frac{1000}{\text{RF}} \quad (3.2)$$

ここで、As : 対象物質のピーク面積

Ais : 内標準物質のピーク面積

Cis : 検量線標準液中の内標準物質質量(pg)

Cs : 検量線標準液中の対象物質質量(pg)

RF : 感度係数

A1 : 対象物質のピーク面積

A2 : サロゲート物質のピーク面積

表 2.2 GC/MS の測定条件

GC	機器名	HP5890
	使用カラム	HP Ultra-2 長さ 25m 内径 0.2mm
	カラム温度	120°C(2min)→(6°C/min)→300°C(0min)(total 32min)
	注入口温度	250°C
	試料導入法	スプリットレス注入方式
	試料注入量	1 μ L
MS	機器名	JMS700
	分解能	10,000 以上
	電子加速電圧	38V
	イオン化電流	0.5mA
	イオン源温度	270°C
	検出方法	ロックマス方式による SIM 法

表 2.3 サロゲート物質の組成

同族体	異性体番号(IUPAC#)	濃度
M ₁ CB	#3	各 10.0 (pg/ μ L)
D ₂ CB	#15	
T ₃ CB	#31	
T ₄ CB	#52	
P ₅ CB	#118	
H ₆ CB	#153	
H ₇ CB	#180	
O ₈ CB	#194	
N ₉ CB	#206	
D ₁₀ CB	#209	

第3節 結果および考察

2.3.1 成長過程での濃縮特性の調査

ムラサキイガイをかごに入れて吊り下げた地点での実験期間中の水温は 6 月初旬での 20℃から上昇し 8 月では 30℃となり、9 月から低下し始め 12 月には 10℃程度までになった。溶存酸素は 6 月初旬での 15mg/L 程度から低下し、9 月には 3.5mg/L を示し、その後は 6~8mg/L の範囲で推移した。pH は実験期間中 8.0mg/L 前後で推移した。塩分濃度は降雨の影響もあり、2.5~3.5% の間にあった。

この地先での藻類増殖の律速栄養塩と考えられる全窒素(TN)および溶解性窒素 (DN)濃度、藻類量指標であるクロロフィル a 濃度、ならびに一部がムラサキイガイの餌となる SS および VSS の濃度の調査期間中の変化を図 2.3 および図 2.4 に示す。TN および DN は 6 月が最も高く、それぞれ 1.9 および 1.7mg/L であり、それ以降は低下したものの 1.0mg/L 前後の濃度であった。クロロフィル a 濃度は測定開始日である 6 月 18 日では 7 μ g/L と低い値であったが、次第に増加し、8 月中は 40 μ g/L 前後という高い値で維持され、その後 9 月中旬より低下し、10 月中旬以降は 0.2~3.0 μ g/L の範囲の低い値となった。一方、SS および VSS は、6 月から徐々に増加し 9 月に高い値を示し、その後低下する傾向を示したが、クロロフィル a 程は顕著な変化は見られず、おおよそ SS で 4.0~10mg/L、VSS で 2.0~6.0mg/L の範囲であった。

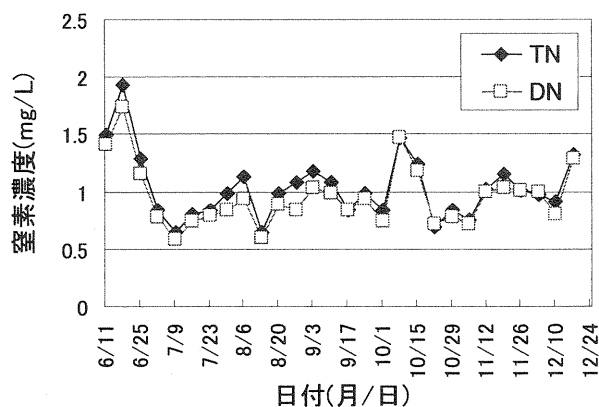


図 2.3 窒素濃度測定結果

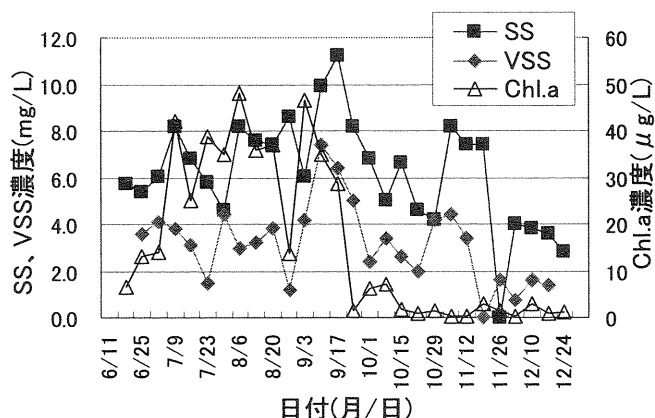


図 2.4 SS、VSS および Chl.a の測定結果

調査現場で採取したムラサキイガイで求めた殻長と軟体部湿重量、および軟体部湿重量と軟体部乾重量の関係をそれぞれ図 2.5 および図 2.6 に示す。殻長が増加するにつれて軟体部湿重量は指数的に増加し、また軟体部の湿重量の 0.2 倍が乾重量となることが示されている。これらの図の関係をを用いて殻長の調査から解析に重要な軟体部の湿重量や乾重量の値が分かる。

かごに入れたムラサキイガイの殻長の調査期間中での変化を図 2.7 に示す。ムラサキイガイは 6 月中旬には 1.0cm であったものが直線的に成長し、8 月初旬で平均 2.8cm にまでなり、この間の平均成長速度は 1 週間当たり 2.6mm であった。台風による流失後に新たに培養を開始した 8 月下旬以降はしばらく成長せず、また毎週数匹が死んだ。しかし 10 月に入ると再び成長を始め、10 月 1 日時点で平均 3.1cm であった殻長は 11 月 5 日には平均 4.5cm

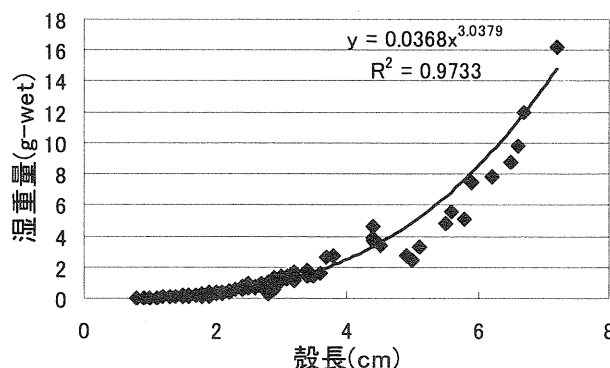


図 2.5 殻長と軟体部湿重量の関係

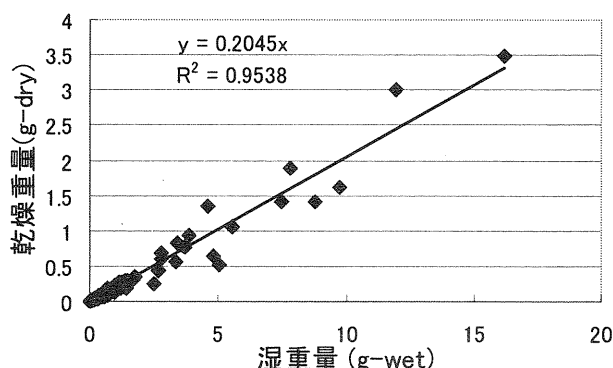


図 2.6 軟体部湿重量と乾重量の関係

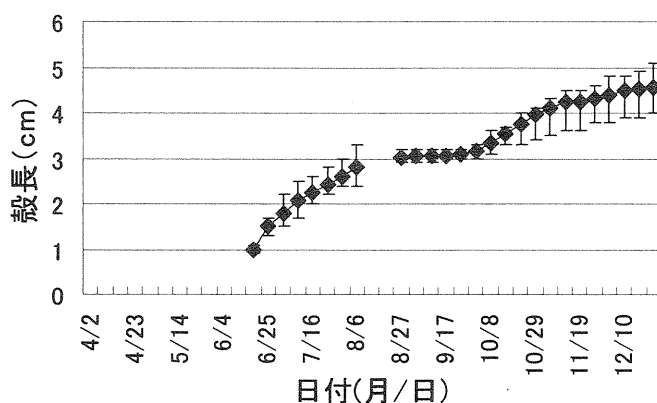


図 2.7 ムラサキガイの殻長の経時変化

になり、この間の平均成長速度は1週間当たり 2.0mm であった。その後成長は次第に緩やかになり、測定を終了した12月24日時点では平均 4.5cm であった。12月以降の成長は非常に遅く、3週間でわずかに 1.6mm しか成長しなかった。8月から9月での成長が遅いのは水温が 30℃ 近くで高温であったためで、10月になり水温が 25℃ 以下になると再び活発に成長を始めた。また、12月の成長の鈍化は水温が 10℃ 程度と低くなったためである。なお、8月～9月にかけての死亡は DO が 3.5mg/L と低くなったことも影響していると考えられる。

海水中の溶存性および懸濁態の総 PCB 濃度ならびに SS 中の総 PCB 含有率の季節変化を図 2.8 に示す。海水中の溶存態総 PCB は夏季濃度が低下する傾向にあるが、1.4～2.5ng/L の範囲にあった。夏季の低下は、夏季にクロロフィル a や SS 濃度が増加したためにそれへの吸着量が増加したことも関連すると考えられる。海水中の懸濁態総 PCB 濃度は、0.15～1.4ng/L の範囲であり、海水中の PCB に占める懸濁態のそれは非常に小さいことが示されている。SS 中の総 PCB 含有率は夏季に低下しているが、これは SS 量全体が増えたことが反映されているためと考えられる。このような条件下での、ムラサキガイの増殖過程での総 PCB 濃縮状況を図 2.9 に示す。総 PCB 濃度は、32～80ng/g-wet の範囲にあり、平均が 48.7ng/g-wet で標準偏差は 18ng/g-wet で変動率は 0.37 であり、成長につれてほとんど変動しないことが示されている。ムラサキガイは幼生と成熟した貝で食性が変わらないことや、フィルターフィーダーという単純な濃縮機構であることを考えると、成長過程で濃

縮特性がほとんど変わらないことは理解しうる。このことは、ムラサキイガイを用いてモニタリングを行う場合、採取時期や殻長による影響を考える必要が無く、評価しうることを示している。

海水中の溶存性、懸濁態およびムラサキイガイ中の PCB の同族体の各媒体での総 PCB に占める割合の分布について、調査期間中のデータの平均値および標準偏差で図 2.10 に示す。溶存態、懸濁態、ムラサキイガイ中の同族体分布では、総体的に同様の分布を示すが、溶存態（海水）で T_4CB の割合が他の 2 試料に比べて高く、ムラサキイガイでは H_6CB の割合が他の 2 試料と比べて高くなる傾向が見られた。なお懸濁態の同族分布は溶存態とムラサキイガイでのそれらの中間の形状を示した。

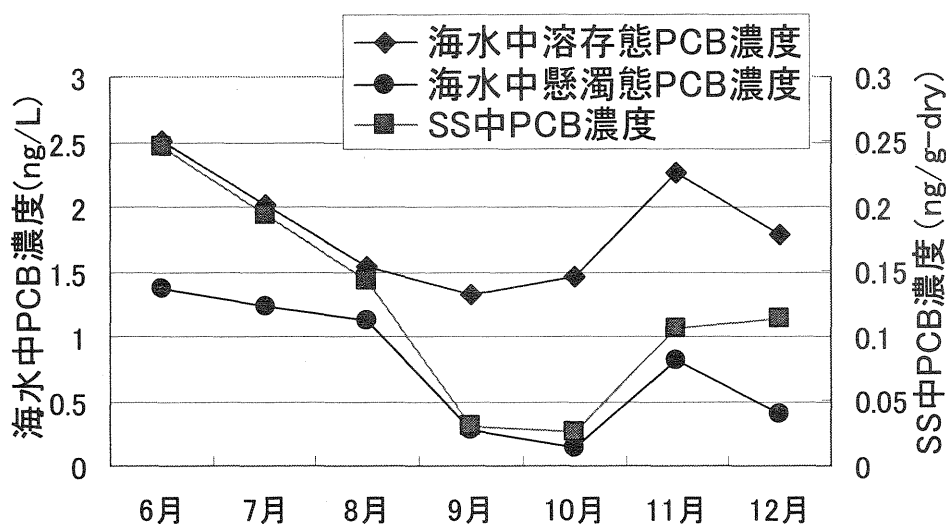


図 2.8 海水中 PCB の季節変化

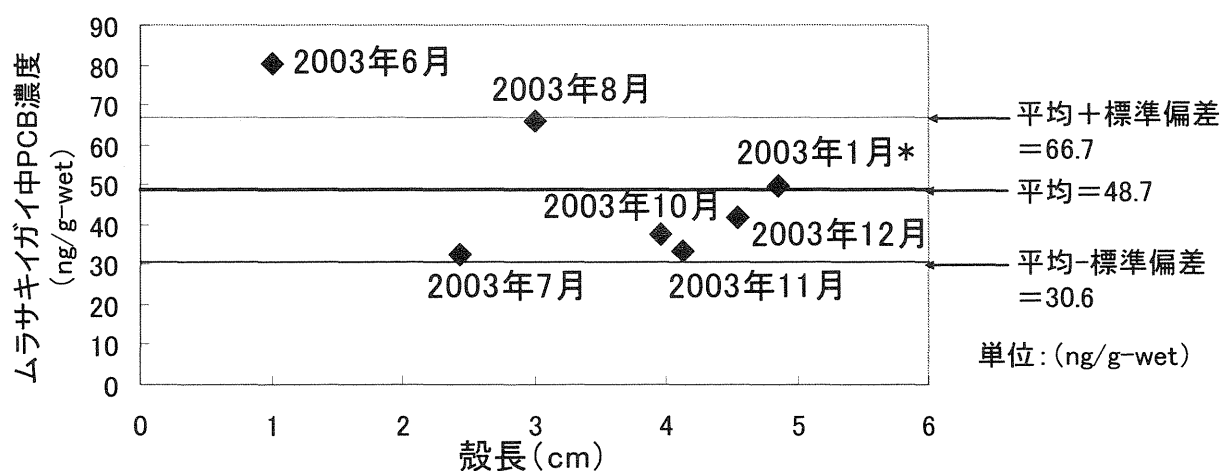


図 2.9 ムラサキイガイの成長過程での総 PCB 濃度の変化

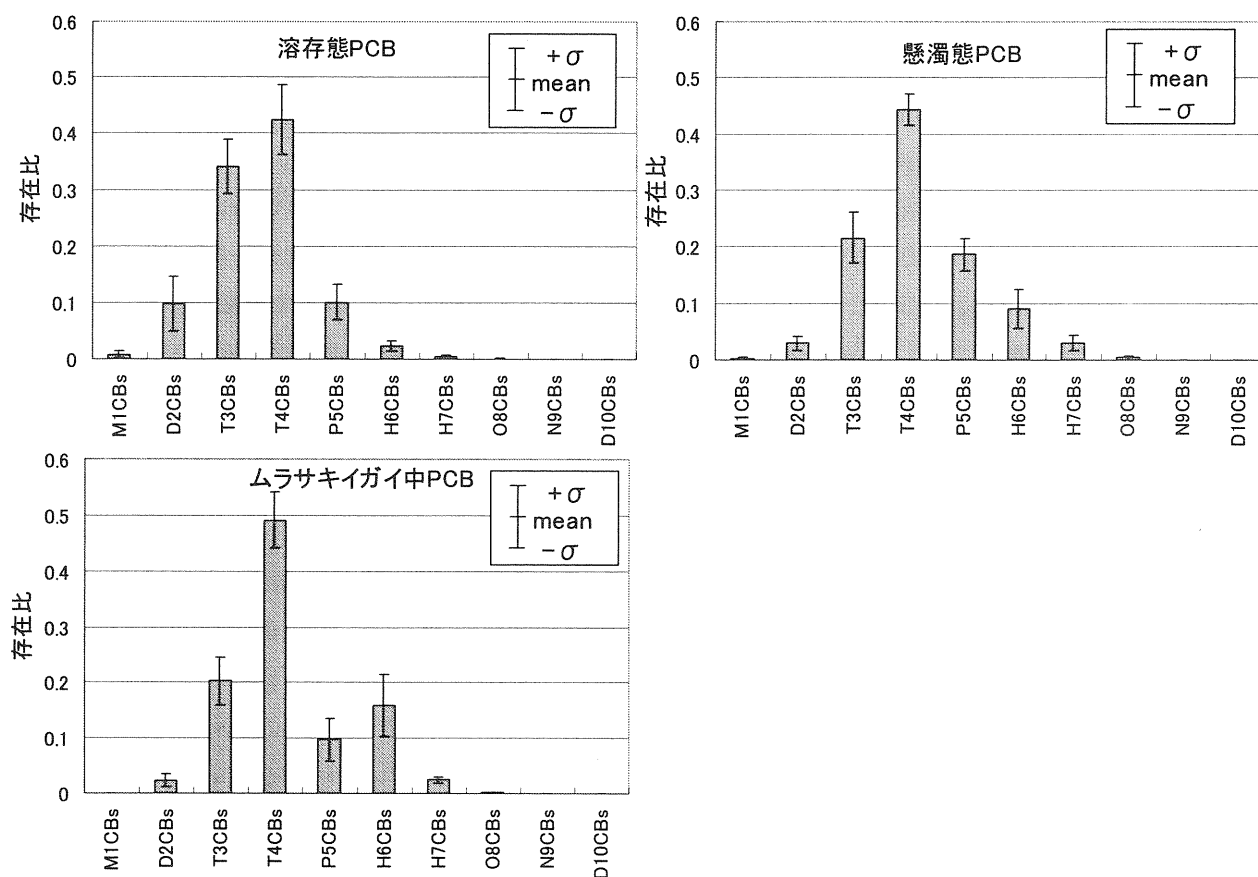


図 2.10 各媒体中での同族体組成比

図 2.11 に懸濁態の溶存態に対する濃縮係数、ムラサキガイ中の海水（溶存態）に対する濃縮係数、ムラサキガイ中の懸濁態に対する濃縮係数をそれぞれ示す。これらの濃縮係数のグラフは、各月の試料について異性体毎に計算し、図上に示したものである。なお、濃度単位について、溶存態は容積単位、懸濁態は乾重量単位、ムラサキガイ中は湿重量単位であることから、海水の比重を 1.0g/cm^3 として計算し、またムラサキガイの含水率を 80%とみなして、ムラサキガイの PCB 濃度を $1\text{ng/g-wet} = 5\text{ng/g-dry}$ として計算した。また、それぞれのグラフには同族体による区切りを入れ、上端に置換塩素数を記した。

図 2.11 の 3 つのグラフ (a) ~ (c) を比較してみると、PCB の懸濁態/溶存態の比を示す図 2.11 の (a) では、濃縮係数は 10^4 のオーダーから右側へ行くにつれてなだらかに増加し 10^5 のオーダーとなっている。SS に PCB が単純に吸着していると考えればオクタノール/水分配係数(K_{ow})などの物理定数により濃縮係数は決まり、高塩素化の PCB ほど高い値をとると考えられる。この図には Advanced Chemistry Development(ACD)社による PCB の有機炭素吸着定数(K_{oc})⁴⁷⁾ を計算した結果を合わせて示しているが、これは今回の濃縮係数グラフ上できれいに一致する。このことから、SS には PCB が吸着した形で存在していると考えられる。

一方、ムラサキガイの海水に対する濃縮係数は、図 2.11 の (b) に示されるように、H₆CB までは図 2.11 の (a) と同様に、 10^3 のオーダーから 10^5 のオーダーまで徐々に高くな

っているが、 O_8CB になると今度は逆に減少する傾向を示し、 $10^4 \sim 10^3$ のオーダーまで低下した。このことは O_8CB の PCB はムラサキイガイには濃縮されにくいことを示している。また、#141(2,2',3,4,5,5'), #170(2,2',3,3',4,4',5), #174(2,2',3,3',4,5,6')などの異性体は周りの同族体と比べ 1/10 程度濃縮係数が低いことが図より示されている。

最後に、図2.11の (c) に示したムラサキイガイ中と懸濁態の濃度比であるが、これはどの同族体も1近辺のところであり、SSからムラサキイガイへは濃縮はほとんど見られないという結果であった。ただ、ここでも O_8CB の PCB や #141(2,2',3,4,5,5'), #170(2,2',3,3',4,4',5), #174(2,2',3,3',4,5,6')、また、 M_1CB の #2(2)、#3(3)といった異性体が低い値を示していた。

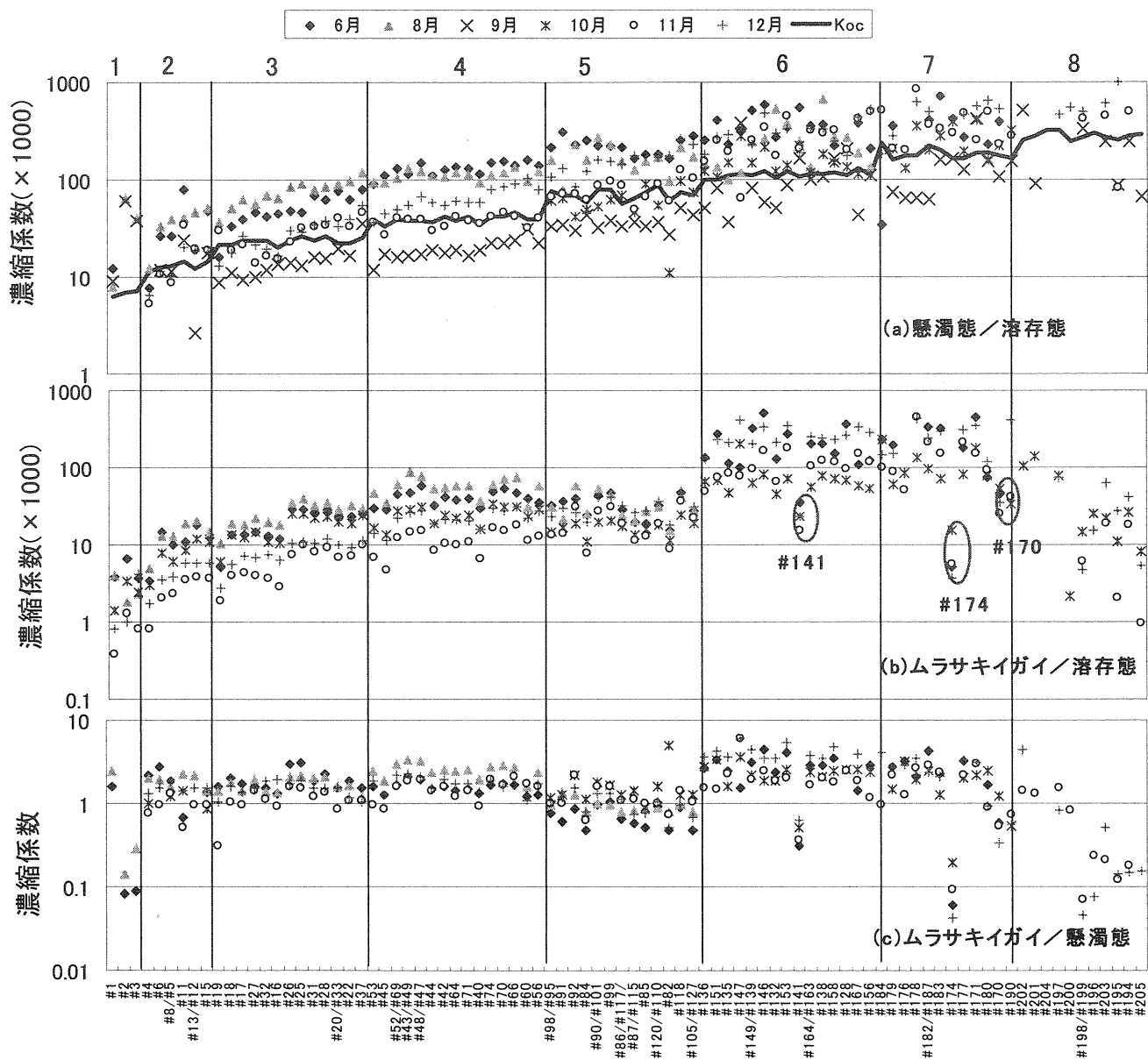


図 2.11 各媒体間での濃縮係数

2.3.2 貝の大きさによる濃縮特性への影響調査

南港において、同時に採取した種々の大きさのムラサキガイ中の総 PCB の濃度を図 2.12 に示す。総 PCB 濃度の平均は 23.7ng/g-wet で標準偏差は 5.8ng/g-wet で変動率は 0.24 であり、貝の大きさによらずほぼ一定であることが示されている。これらのデータでの同族体別の濃縮係数を図 2.13 に示すが、各同族体での変動率は、0.11～0.40 の間にあり貝の大きさによる変化はほとんど無いといえる。図 2.12 には、季節毎に現場海域で採取したムラサキガイ中の総 PCB 濃度もプロットしてある。これらの中で殻長 4.3cm 前後で、ポートアイランド 5 個および武庫川 4 個のデータは各々同時に採取したものであり、これらから同じ大きさの貝別のばらつきが分かる。これらのデータによる各々の箇所での平均±標準偏差（変動率）は、ポートアイランドで $35.5\pm 5.5\text{ng/g-wet}$ (0.15) および武庫川で $57.2\pm 5.8\text{ng/g-wet}$ (0.10) であり、ばらつきは少ないと結論づけられる。また、季節的に成長にあわせて採取したムラサキガイのデータでも、各々箇所での平均±標準偏差（変動率）は、ポートアイランドで $33.8\pm 8.4\text{ng/g-wet}$ (0.25) および武庫川で $57.9\pm 9.7\text{ng/g-wet}$ (0.17) であり、殻長の影響は少ないことが示されている。

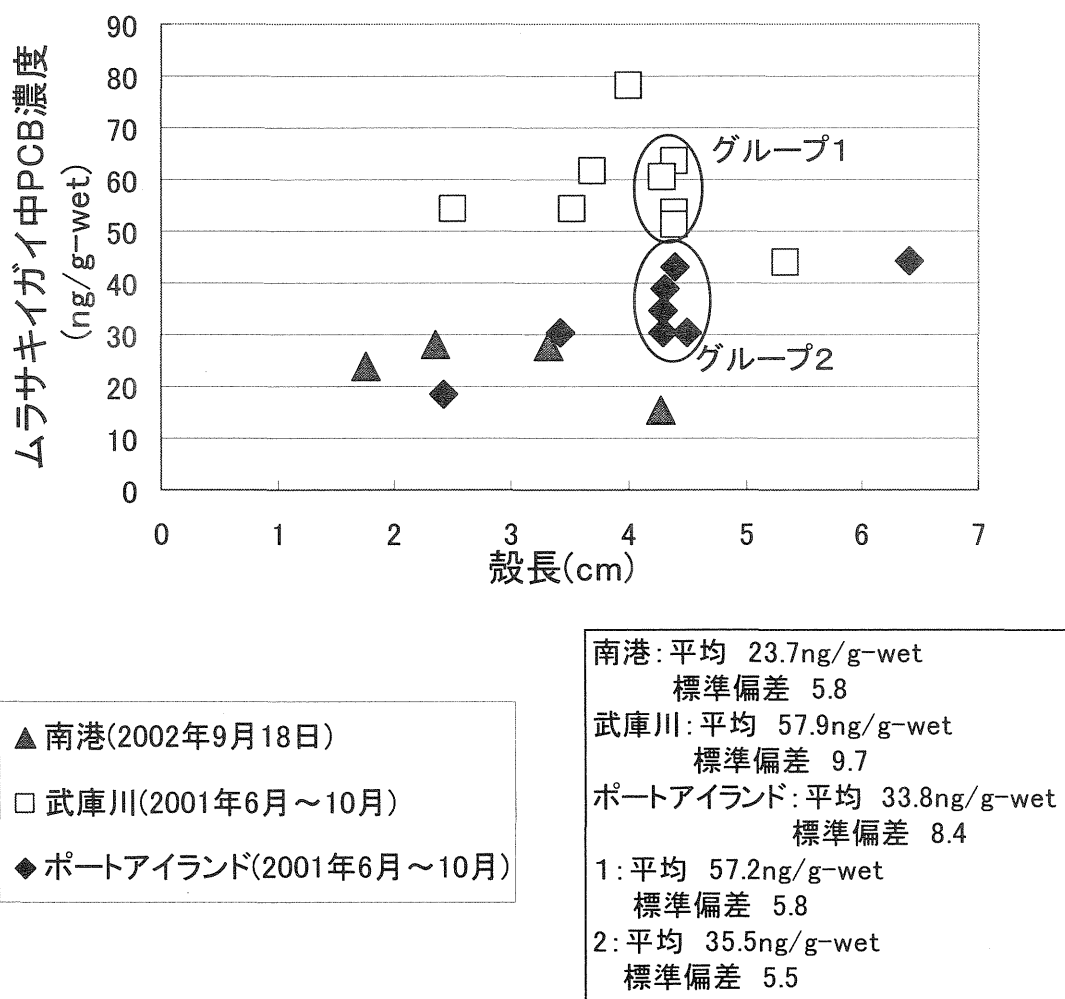


図 2.12 殻長と PCB 濃度の変化

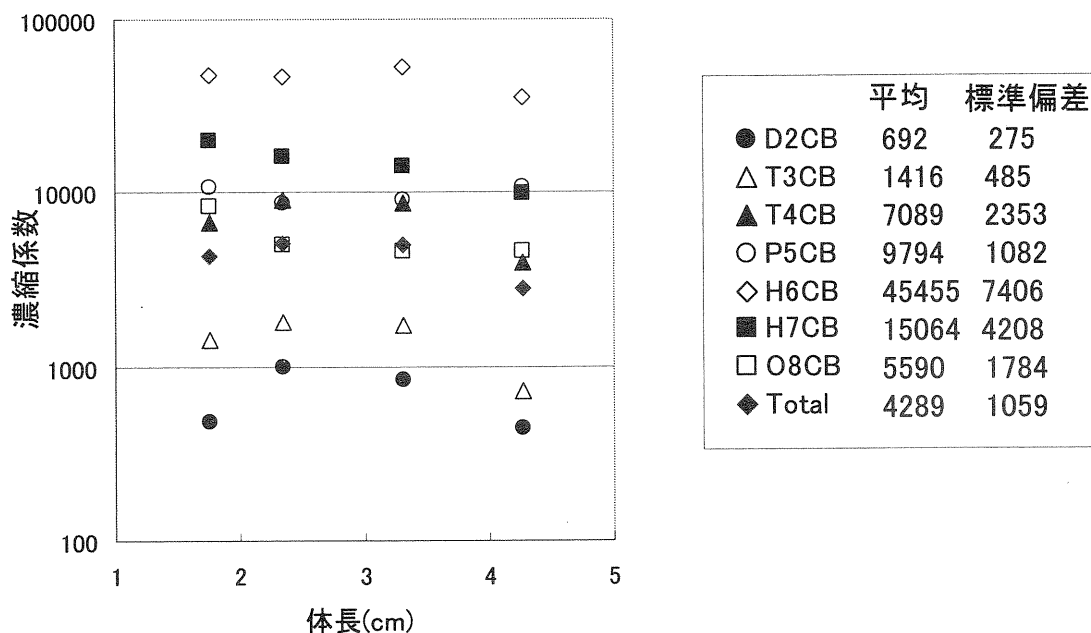


図 2.13 殻長と濃縮係数の変化

第4節 結語

本研究では、残留性有機汚染物質の典型的な例として、ポリ塩化ビフェニル (PCB) を対象とし、そのムラサキガイへの濃縮の経時的変化や貝の大きさによる変化を調査し、ムラサキガイの成長過程での総 PCB、その同族体および異性体の濃縮特性を明らかにすることを試みた。得られた主な結果は以下のとおりである。

- 1) かごの中でムラサキガイを成長させ、成長過程での濃縮特性を把握した結果、変動率（標準偏差/平均）は 0.37 であったこと、一回に種々の大きさの貝を採取した調査では変動率は 0.24 であったこと、また、季節的に成長にあわせて採取したムラサキガイのデータでも、各々の箇所での変動率は、0.17~0.25 であったことから、ムラサキガイの成長過程や貝殻の大きさによるムラサキガイ中の総 PCB 濃度の変化は少ないことが明らかとなった。
- 2) 同族体別の濃縮係数で見ても、貝殻の大きさによる各同族体での変動率は、0.11~0.40 の間にあり、貝の大きさによる変化はほとんど無いといえる。
- 3) 海水中の溶存性、懸濁態およびムラサキガイ中の PCB の同族体の各媒体での総 PCB に占める割合の分布では、総体的に同様の分布を示すが、溶存態（海水）で T₃CB の割合が他の 2 試料に比べて高く、ムラサキガイ中では H₆CB の割合が他の 2 試料と比べて高くなる傾向が見られた。なお懸濁態の同族体分布は溶存態とムラサキガイでのそれらの中間の形状を示した。
- 4) PCB の各異性体毎の媒体間での濃縮係数を検討すると、貝の成長過程による影響は少なく、また懸濁態の溶存態に対する濃縮係数では、 10^4 のオーダーから高塩素化になるにつれてなだらかに増加し 10^5 のオーダーとなり、これは PCB の有機炭素吸着定数(Koc)⁸⁾

を計算した結果と一致し、懸濁物には PCB が吸着した形で存在していると考えられた。ムラサキイガイ中の海水（溶存態）に対する濃縮係数は H_7CB までは高塩素化につれて 10^3 のオーダーから 10^5 のオーダーまで徐々に高くなったが、 O_8CB になると今度は逆に減少する傾向を示し、 $10^4 \sim 10^3$ のオーダーまで低下し、 O_8CB の PCB はムラサキイガイには濃縮されにくいことが示された。また、#141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5)、#174(2,2',3,3',4,5,6')の異性体は周りの同族体と比べ濃縮係数が 1/10 程度低いことも示された。ムラサキイガイ中の懸濁態に対する濃縮係数では、これはどの異性体も 1 近辺のところにあり、SS からムラサキイガイへは濃縮はほとんど見られないという結果であった。ただ、 O_8CB の PCB や#141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5)、#174(2,2',3,3',4,5,6')、また、 M_1CB の #2(2)、#3(3)といった異性体が低い値を示した。

5) 以上の結果より、貝殻の大きさ（成長）による影響は考慮せずに評価しうることが明らかとなったが、貝の採取の個数、前処理の容易さ、固体間の代表性の観点から、殻長が4.0cm前後のものを採取することが勧められる。一回で殻長4.3cm前後の複数の貝を採取した調査では、変動率は0.10～0.15であった。

第3章 海水中のPCB測定におけるムラサキイガイの指標生物としての適用性に関する検討

第1節 概説

前章により、かごに入れて培養したムラサキイガイ、現場で季節的に採取したムラサキイガイ、そして一時期に異なる大きさ毎に採取したムラサキイガイについて PCB 濃度を測定し、ムラサキイガイの成長過程での PCB の含有濃度の変動は少ないことが明らかになった。本章では、ムラサキイガイ中の PCB 濃度と海水中の PCB 濃度との関係を、総 PCB 濃度、同族体分布および異性体分布も含めて検討し、PCB モニタリングにおけるムラサキイガイの指標生物としての評価を試みる。

第2節 調査・実験方法

本研究では、大阪湾および播磨灘を対象として、約 10km 間隔に選定することを基本とし、瀬戸内海に面し水の停滞の少ない地域として図 3.1 に示す 10 地点を調査地点に選定した。これらの地点において、2001 年 5 月から 12 月の間で、1 ヶ月に 1 回の頻度で、海水（7L をガラス瓶に）とムラサキイガイを採取した。ムラサキイガイの採取に当たっては、各採取地点で代表的で同じ大きさのものを適量採取した。海水中（溶存態と懸濁態の合計）およびムラサキイガイ中の PCB 濃度を、同族体および異性体も含め測定したがその測定方法は第 2 章に記した方法と同じである。これら採水時には、海水温度、pH、溶存酸素濃度、濁度、塩分濃度およびクロロフィル a 濃度を測定したが、これらの測定方法も第 2 章に記した方法に従った。各水質測定結果の概要を表 3.1 に示す。

また、2003 年 12 月 3 日に南港で採取したムラサキイガイについて、鰓、筋肉、内臓、外套膜および足糸に分けて、それぞれの部位の PCB 濃度を測定した。

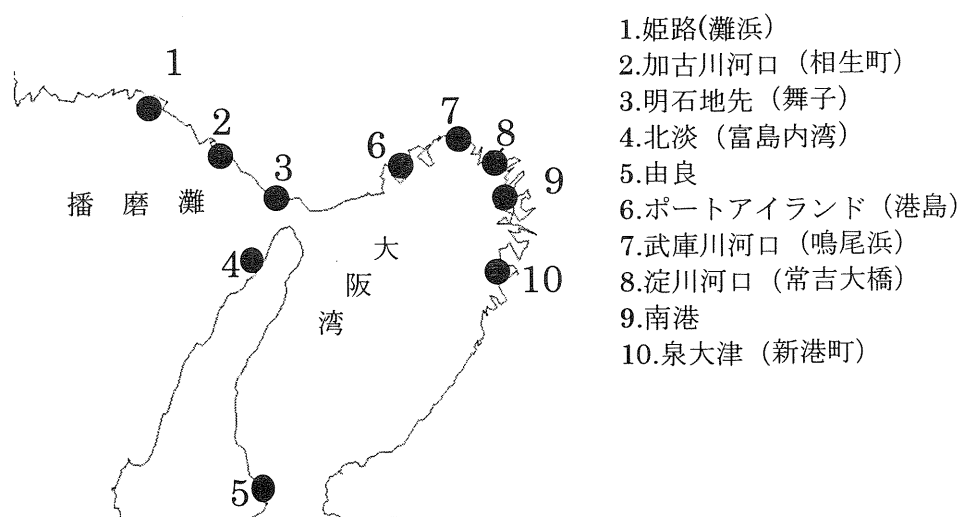


図 3.1 調査地点

表 3.1 調査地点

調査地点	水温(°C)	pH	DO(mg/L)	Chl.a ($\mu\text{g/L}$)	濁度 (mg/L)	塩分濃度 (%)
姫路	23.5 \pm 3.1	8.3 \pm 0.4	7.0 \pm 1.5	9.4 \pm 4.7	10.5 \pm 14.9	
加古川	24.0 \pm 2.7	8.3 \pm 0.4	6.7 \pm 1.8	5.1 \pm 2.7	9.2 \pm 6.2	3.0 \pm 1.0
明石	22.9 \pm 3.0	8.4 \pm 0.3	6.7 \pm 1.6	1.9 \pm 0.9	9.8 \pm 10.5	3.7 \pm 0.2
北淡	23.5 \pm 3.5	8.5 \pm 0.4	7.5 \pm 1.9	2.5 \pm 0.8	6.0 \pm 4.8	3.7 \pm 0.1
由良	21.8 \pm 3.7	8.4 \pm 0.3	6.8 \pm 1.4	1.9 \pm 0.7	7.1 \pm 6.6	3.6 \pm 0.3
ポートアイランド	22.7 \pm 2.8	8.3 \pm 0.2	6.3 \pm 1.5	8.9 \pm 5.0	4.8 \pm 4.2	3.5 \pm 0.1
武庫川	23.2 \pm 4.8	8.4 \pm 0.5	7.8 \pm 4.3	36.4 \pm 27.2	5.1 \pm 3.5	2.7 \pm 0.7
淀川	23.7 \pm 5.0	8.4 \pm 3.8	9.1 \pm 4.7	42.5 \pm 31.8	6.9 \pm 5.6	2.3 \pm 0.9
南港	23.9 \pm 4.3	8.5 \pm 0.4	9.1 \pm 4.4	60.3 \pm 64.2	11.0 \pm 12.3	3.0 \pm 0.5
泉大津	23.4 \pm 4.9	8.4 \pm 0.3	7.6 \pm 3.4	20.7 \pm 11.0	4.3 \pm 3.6	3.4 \pm 0.2

第3節 結果および考察

3.3.1 総PCBの分布と濃縮特性

調査期間における海水中（溶存態＋懸濁態）およびムラサキイガイ中の総PCBの調査地点別の分布とそれらの関係を図3.2および図3.3に示す。海水中の濃度（ng/L）は、平均±標準偏差で表示すると、地点別では明石地先での0.7 \pm 0.4から武庫川河口での6.8 \pm 5.0の範囲にあり、全地点では2.5 \pm 3.1であった。ムラサキイガイ中の濃度（ng/g-wet）は、地点別では由良での14.1 \pm 3.6から淀川河口での145.3 \pm 41.3の範囲にあり、全地点では51.3 \pm 55.1であった。地点別に見ると、ムラサキイガイ中での季節変動は海水中でのそれに比べて小さく、また総PCB濃度は、海水中およびムラサキイガイ中とも淀川河口を頂点として、そこから距離が離れるに従って低下する傾向が見られる。過去の出荷量は大阪が兵庫の2倍であり⁵⁾、出荷量の多かった地域で今も高い値を示していることが示されている。海水中とムラサキイガイ中の総PCB濃度との関係では、ムラサキイガイの湿重1gが水1ccにほぼ等しいとすると、海水からムラサキイガイへの濃縮係数は20,000程度となることが示されている。

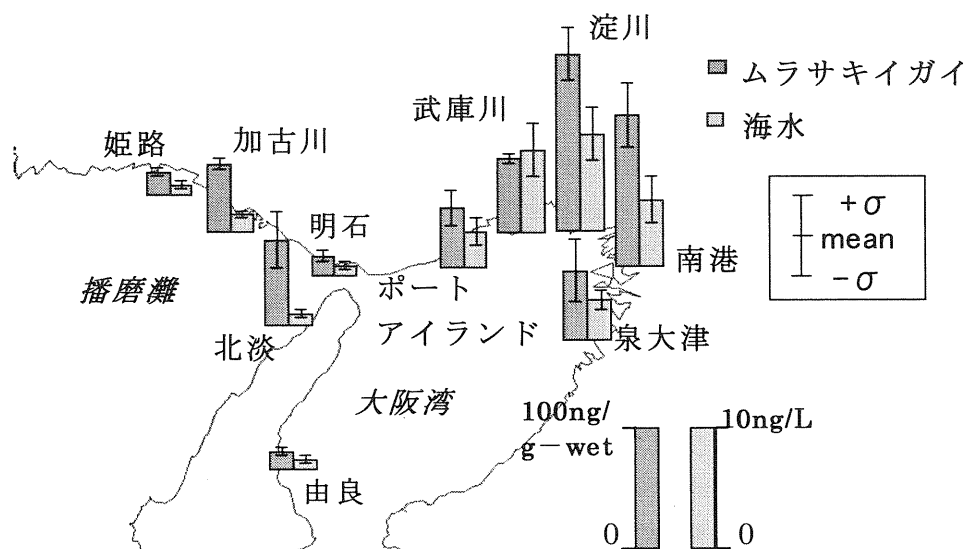


図 3.2 調査地点

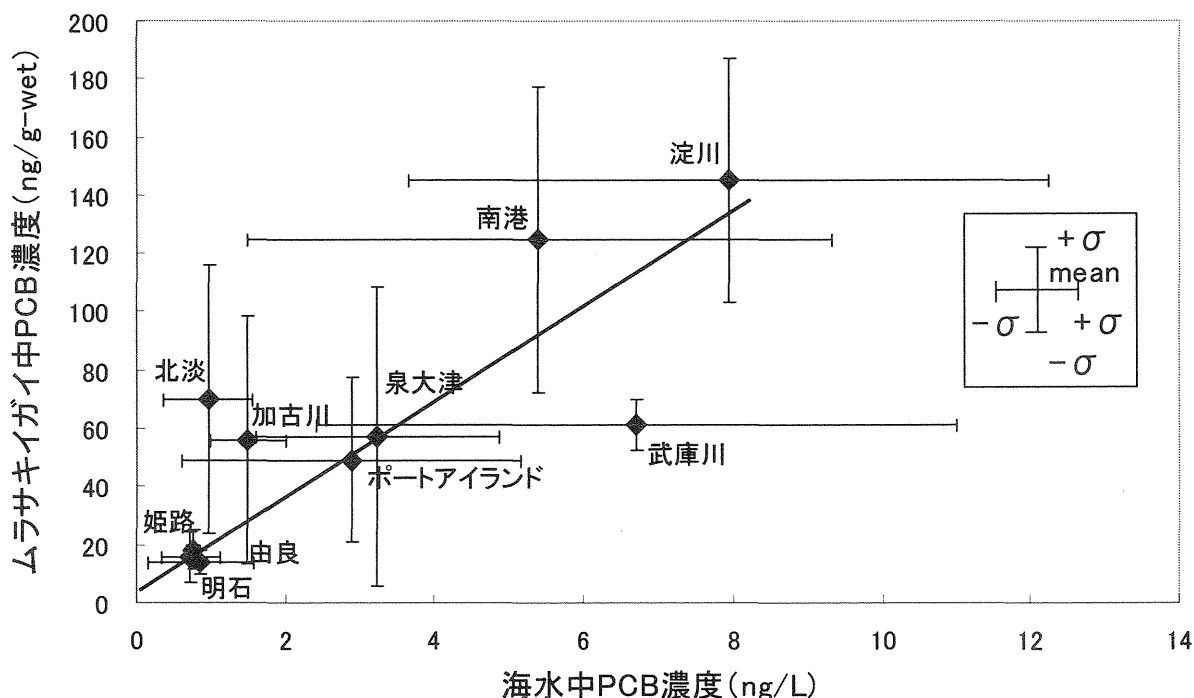


図 3.3 海水中とムラサキガイ中 PCB 濃度の関係

3.3.2 PCB同族体分布と濃縮特性

PCB には多くの異性体があり、PCB による汚染の制御やモニタリングにおいてはこれらの異性体を考慮に入れることはきわめて重要である。まず、PCB の異性体で塩素数で分類する同族体について考察を試みる。総 PCB 濃度に占める各同族体の存在割合の季節変化を、武庫川河口を例にとり図 3.4 に示す。海水中では T_3CB が高く 5 割前後であり、そして T_4CB 、 D_2CB 、高塩素の順に小さくなるという傾向などが示され季節変化が少ないことが示されている。また、ムラサキガイ中では、 T_3CB および T_4CB が高くこれらで 7 割前後であり、そして P_3CB 、 H_6CB 、高塩素の順に小さくなり、また D_2CB が小さいという傾向などが示され、季節変化が少ないことが示されている。

本研究では 10 地点で調査を行ったが、大型タンカーや貨物船が停泊する港である姫路、海水浴場である明石地先、漁港である北淡、工業地帯の武庫川河口、工場地帯である南港の地点での各同族体の総 PCB に占める割合の分布を図 3.5 に示す。海水およびムラサキガイとも、各地点毎に特徴が見られる。これはその近辺で使われていた PCB 製品の影響を受けているためであると考えられ、工業地帯では低塩素化体の割合が高く、港湾地域では高塩素化体の割合が高くなるという傾向が見られた。姫路の海水サンプルでは D_2CB の割合が他と比較して多いが、これのほとんどが #11(3, 3)であり、これは既成の PCB 製品からの由来は考えにくいことから、新たな PCB 負荷源の可能性もある。海水では T_3CB の割合が大きい、ムラサキガイでは T_4CB の割合が増えるなど、全体として高塩素体の割合が増えることが示されている。PCB は総じて高塩素化体ほど疎水性が強まることから、高塩素化体ほど蓄積しやすいと考えられる。調査地点 10 地点全てでの、また季節毎のデー

タを含めての海水（溶存態＋懸濁態）からのムラサキイガイへの各同族体毎の濃縮係数を図 3.6 に示す。濃縮係数は H_6CB までは高塩素化体になるほど上昇し H_7CB からは低下する傾向を示すが、特に P_5CBs 、 H_6CB および H_7CB では、平均±標準偏差で 70004 ± 44733 、 92506 ± 38915 および 55943 ± 42955 と非常に高い値であることが示されている。

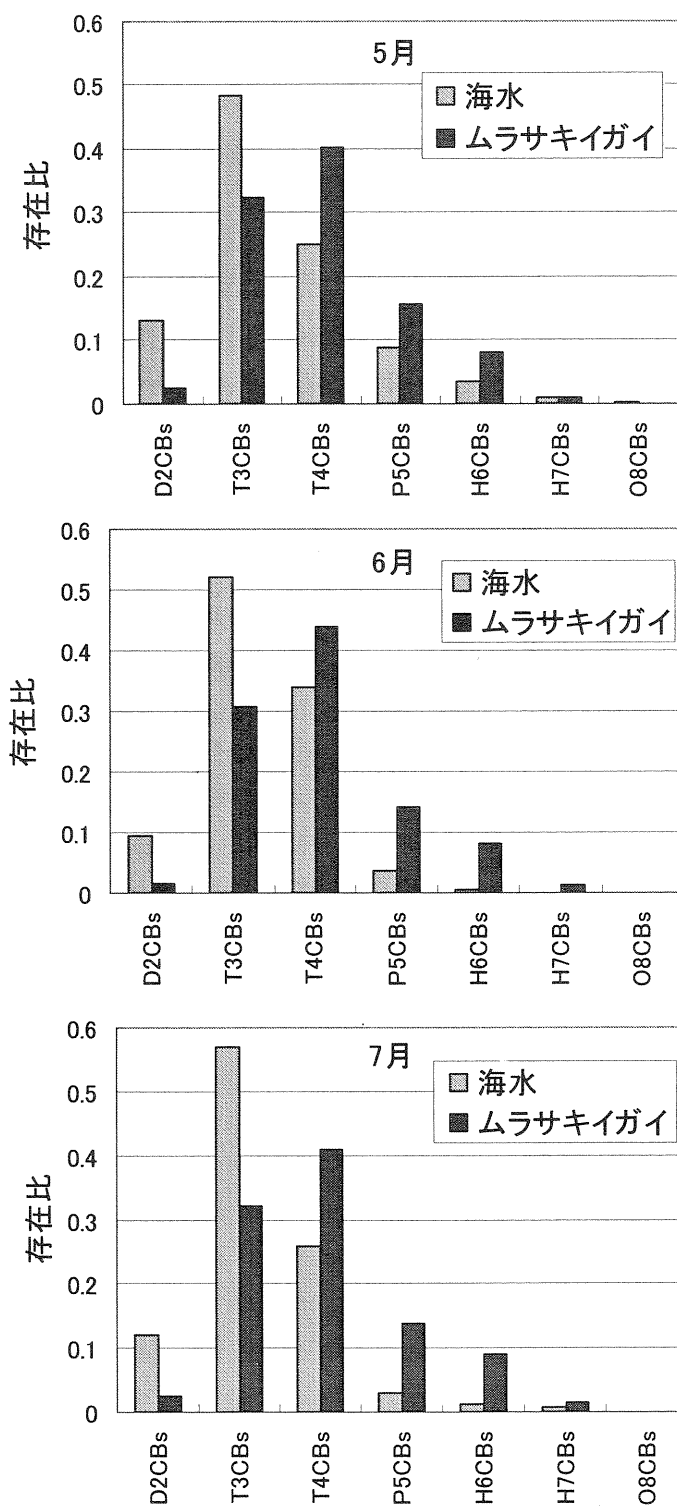


図 3.4 同族体組成比の季節変化

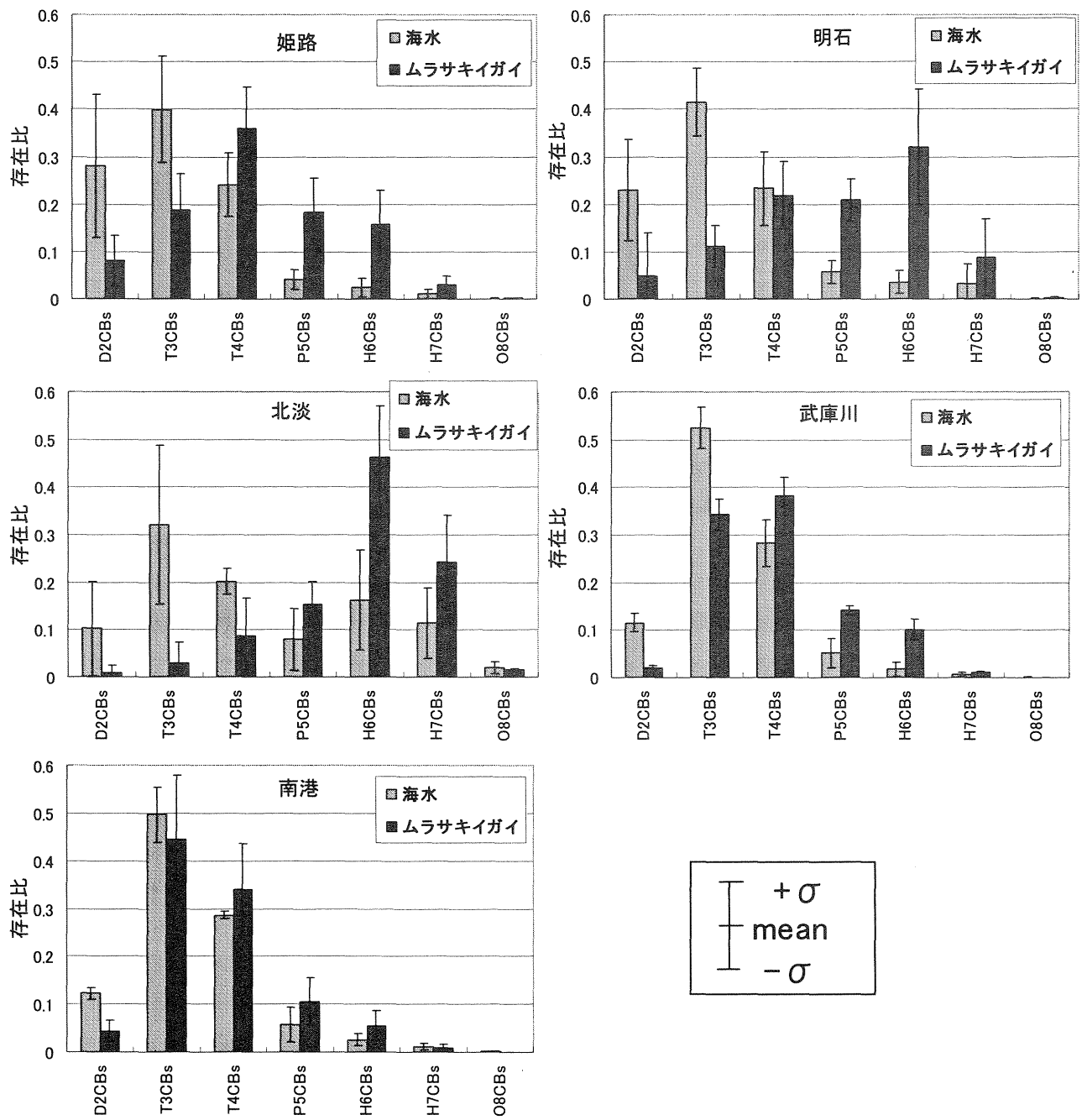


図 3.5 各地点での海水中およびムラサキガイ中の同族体組成比

3.3.3 PCB異性体分布と濃縮特性

各同族体に占める各異性体の割合の分布を、武庫川河口を例に取り図 3.7 に示す。D₂CB から H₆CB までは、海水とムラサキイガイでは同様の分布を示しており、ムラサキイガイは海水の異性体分布をほぼ反映している。しかしながら、H₇CB および O₈CB になると両者で大きく異なり、また一部の異性体はムラサキイガイではほとんど検出されず、高塩素化 PCB についてはムラサキイガイへの取り込みに選択性のあることが示されている。

さらに、異性体別の濃縮係数の検討を行った。測定点10点での全ての測定値を用いて、各異性体毎の濃縮係数の値を図3.8に示す。なお、濃度単位について、海水中は容積単位、ムラサキイガイ中は湿重量単位であることから、海水の比重を1.0g/cm³として計算した。また、それぞれのグラフには同族体による区切りを入れ、上端に置換塩素数を記した。全10地点での各々の値はほぼ同じ傾向を示しており、PCBのムラサキイガイへの濃縮が物質の化学構造や化学特性に影響をうけていると考えられる。同族体別では、H₆CBまでは塩素数が増えるにつれて濃縮係数が10³~10⁵オーダーまで増加し、H₇CBからは逆に下がる傾向が見られる。また、異性体別では、H₆CBおよびH₇CBなどでは、#141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5)、#174(2,2',3,3',4,5,6')など複数の異性体の濃縮係数の値が同族体の中でも1/10程度低くなっていることがわかる。

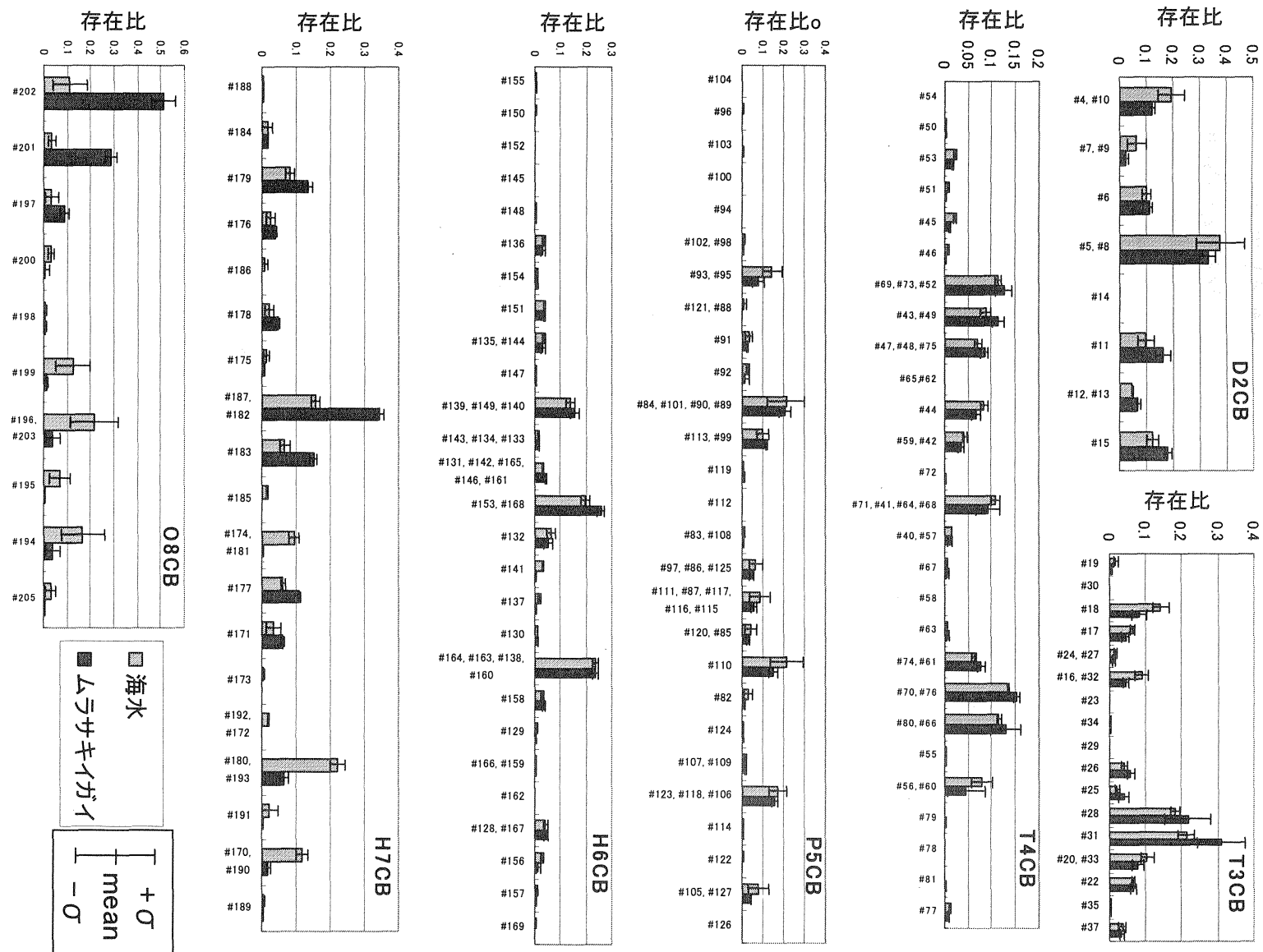


図 3.7 海水およびムラサキイガイ中の各同族体中の異性体組成比

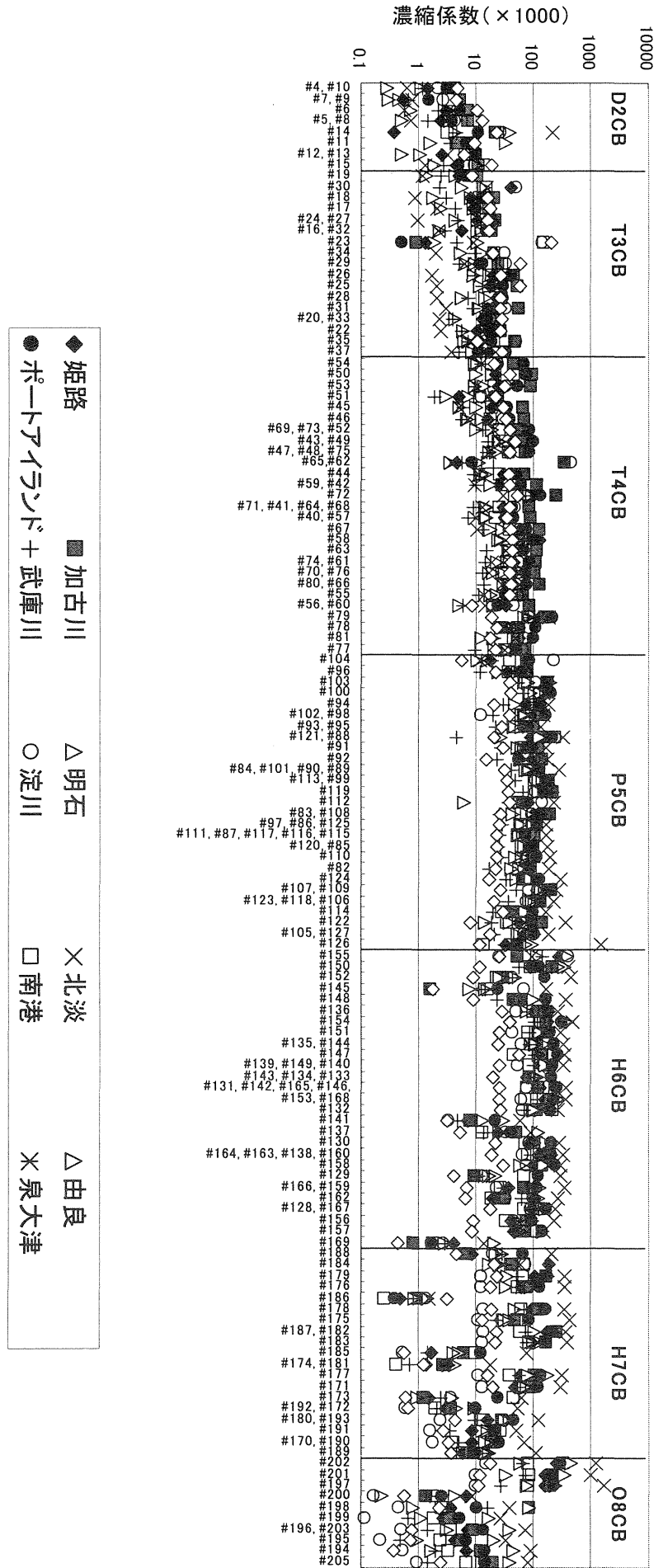


図 3.8 各地点

縮係数

3.3.4 ムラサキイガイ各部位でのPCB濃縮

南港で採取したムラサキイガイについて、鰓、筋肉、内臓、外套膜および足糸に分けて、それぞれの部位の PCB 濃度を測定した。それぞれの部位の重量の全体重量に対する割合を図 3.9 に示す。最も大きな割合を占めたのが外套膜で 45%であった。鰓、筋肉および内臓の各部位ではほぼ均等な量が含まれ、それぞれ 18、19 および 14%であった。部位別の総 PCB 含有濃度を図 3.10 に示すが、内臓部が他の部位に比べて高く、67ng/g-wet の値を示した。また、鰓、筋肉、および外套膜の各部位はほぼ同じ値を示し、20~30ng/g-wet であった。最も濃度が低かった部位は足糸部で 9ng/g-wet であった。

各部位の異性体分布を図 3.11 に示す。足糸部の異性体分布は、他の部位と異なり SS 試料に近いものであった。これは足糸部から検出された PCB は吸着した形であることを示していると考えられる。内臓部の異性体分布では特徴的な異性体は見られず、全体的に高濃度であり、魚や鳥と同様にムラサキイガイにおいても内臓部で高い濃縮が見られることが明らかとなった。

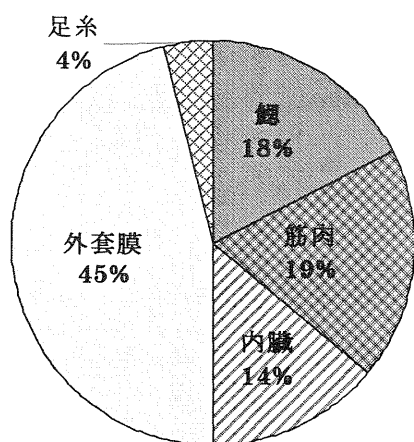


図 3.9 ムラサキイガイの各部位の組成比 (湿重量比)

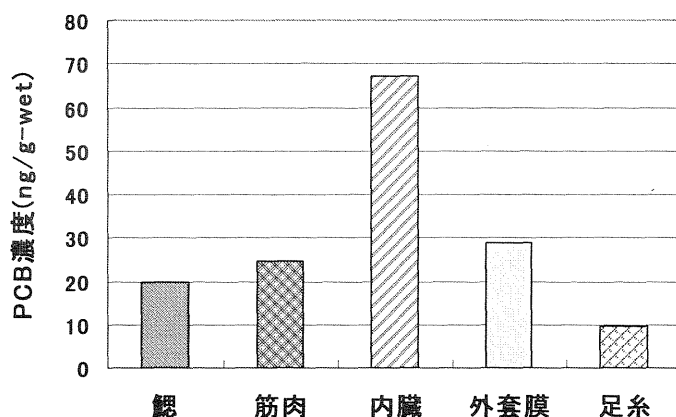


図 3.10 ムラサキイガイの各部位の PCB 総濃度

ムラサキイガイに摂取された懸濁物は鰓でとらえられた後、食道を経て消化器で消化されるという経路をたどるが、径の大きな粒子はここで拒絶されて偽糞として排出されることが知られている⁴⁸⁾。鰓部でも #141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5) および #174(2,2',3,3',4,5,6') などムラサキイガイに取り込まれにくい異性体の割合が減っていることから、これらの異性体は鰓部で濾過される段階で失われていると考えられる。これらのことから、ムラサキイガイで濃縮率の低い異性体は体内で分解されるのではなく、異性体のサイズや構造により体内への吸収が阻害されそのまま通り抜けていくか、もしくは偽糞などと一緒に対外に排出されていると考えられる。

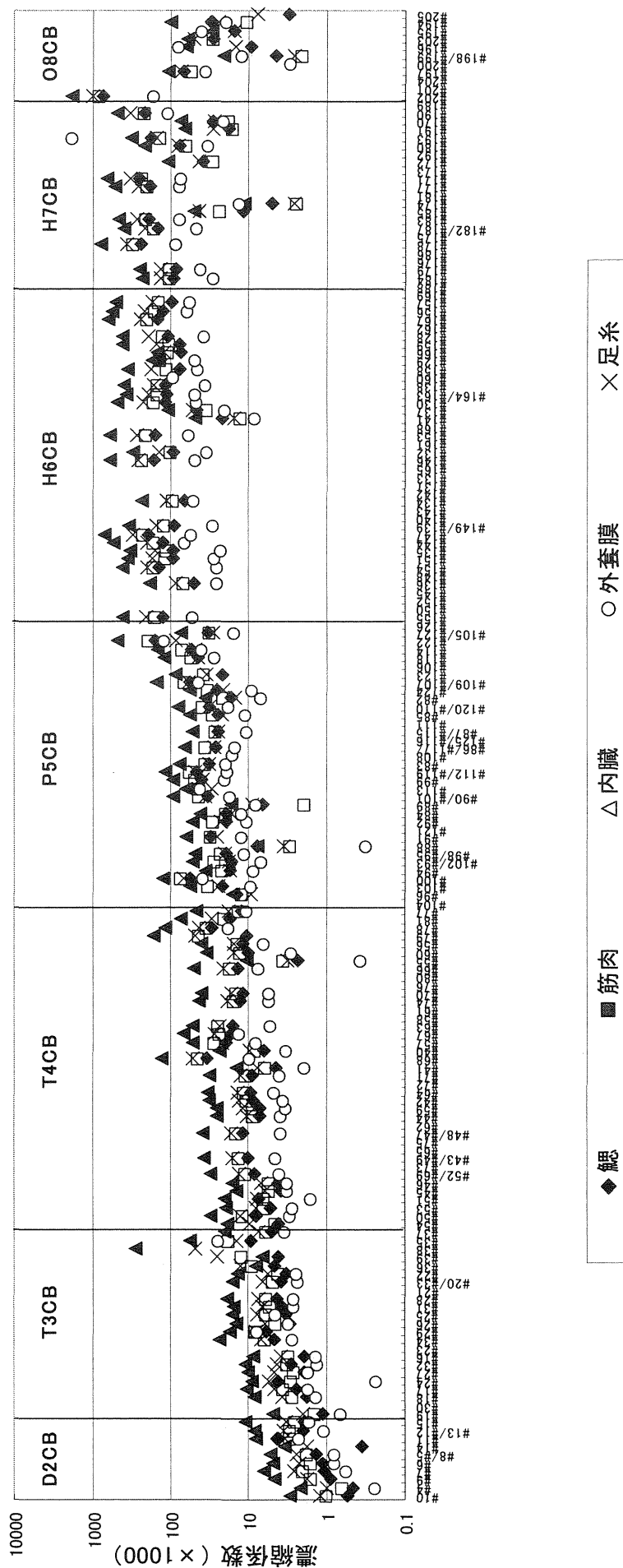


図 3.11 ムラサキイガイ

第4節 結語

本研究では、ポリ塩化ビフェニル (PCB) を対象とし、大阪湾および播磨灘の 10 地点より、季節的に海水とムラサキイガイを採取し、PCB のムラサキイガイ中の濃度と海水中の濃度との関係を、総 PCB 濃度、同族体分布および異性体分布も含め検討し、ムラサキイガイの指標生物としての評価を試みた。本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

1) 総 PCB の海水中の濃度 (ng/L) は、明石地先での 0.7 ± 0.4 から武庫川河口での 6.8 ± 5.0 の範囲にあり、全地点では 2.5 ± 3.1 であった。ムラサキイガイ中の濃度 (ng/g-wet) は、由良での 14.1 ± 3.6 から淀川河口での 145.3 ± 41.3 の範囲にあり、全地点では 51.3 ± 55.1 であった。

2) 総 PCB 濃度の海水からムラサキイガイへの総 PCB の濃縮係数は 20、000 程度である。

3) PCB の同族体分布については、海水中では T_3CB が高く 5 割前後であり、そして T_4CB 、 D_2CB 、高塩素の順に小さくなり、また、ムラサキイガイ中では、 T_3CB および T_4CB が高くこれらで 7 割前後であり、そして P_5CB 、 H_6CB 、高塩素の順に小さくなり、また D_2CB が小さいという傾向などが示された。季節変化が少ないことも示された。

4) 各同族体の総 PCB に占める割合の分布については、調査地点の近辺で使われていた PCB 製品の影響を受け、工業地帯では低塩素化体の割合が高く、港湾地域では高塩素化体の割合が高くなるという傾向が見られた。また、海水では T_3CB の割合が大きい、ムラサキイガイでは T_4CB の割合が増えるなど、全体として高塩素化体の割合が増えることが示されている。

5) 各同族体毎の、海水からムラサキイガイへの濃縮係数は、 H_6CB までは高塩素化体になるほど上昇し H_7CB からは低下する傾向を示すが、特に P_5CB 、 H_6CB および H_7CB では、平均±標準偏差で 70004 ± 44733 、 92506 ± 38915 および 55943 ± 42955 と非常に高い値であることが示されている。

6) 異性体の観点からは、 D_2CB から H_6CB までは、海水とムラサキイガイでは同様の分布を示しており、ムラサキイガイは海水の異性体分布をほぼ反映している。しかしながら、 H_7CB および O_8CB になると両者で大きく異なり、高塩素化 PCB についてはムラサキイガイへの取り込みに選択性のあることが示されている。特に、#141、#170 および #174 などは濃縮係数が小さくなっている。

7) ムラサキイガイについて、鰓、筋肉、内臓、外套膜および足糸に分けて、それぞれの部位の PCB 濃度を測定した。その結果、部位別の総 PCB 含有濃度は、内臓部が最も高く 67ng/g-wet であり、また、鰓、筋肉、および外套膜の各部位はほぼ同じ値を示し、 $20 \sim 30\text{ng/g-wet}$ であった。最も濃度が低かった部位は足糸部で 9ng/g-wet であった。各部位の異性体分布では、足糸部では他と異なり吸着した形であると考えられた。他の部位はムラサキイガイ全体での分布と同様であった。

8) 以上の結果、ムラサキイガイ中の PCB は、総 PCB、同族体および異性体の観点からも水質レベルを良く反映し、さらに地点間での PCB の特性を表示していることが分かり、測定の容易さから、優れた生物指標として利用できることが明らかにされた。

第4章 瀬戸内海における PCB の分布と濃縮特性

第1節 概説

本研究では、ムラサキイガイを指標生物とした生物モニタリング手法を用いて、瀬戸内海における PCB 濃度を調査し、瀬戸内海における PCB の分布特性と起源推定に関する考察を行った。また、PCB のムラサキイガイへの濃縮に関して、生物学的観点および物理化学的観点からの考察を行い、PCB ムラサキイガイの濃縮特性の把握を試みた。

第2節 調査・実験内容

4.2.1 調査地点

調査地点は瀬戸内海沿岸を対象とし、図 4.1 に示した 13 地点とした。調査地点の選定にあたっては、瀬戸内海を対象とし、過去に人為起源の汚染負荷が大きかったと考えられる人口の多い地域、工業地域および河川などを考慮し、瀬戸内海に面した水の停滞の少ない地域を選んだ。各調査地点において、2004 年の夏季（7 月）と秋季（10 月）の 2 回に調査を行った。ただし、大阪南港（調査地点 13）については 2004 年 7 月から 11 月までの 5 ヶ月間にわたり、月に一度の調査を行った。調査日を表 4.1 に示す。また図 4.1 には、2001 年に行われた大阪湾および播磨灘での調査地点を合わせて示した。2001 年の調査は大阪湾および播磨灘を対象とした 10 地点で、2001 年の 5 月から 12 月まで 1 ヶ月に 1 回のペースで行われた。なお、大阪南港は 2001 年から継続して調査を行っている地点である。

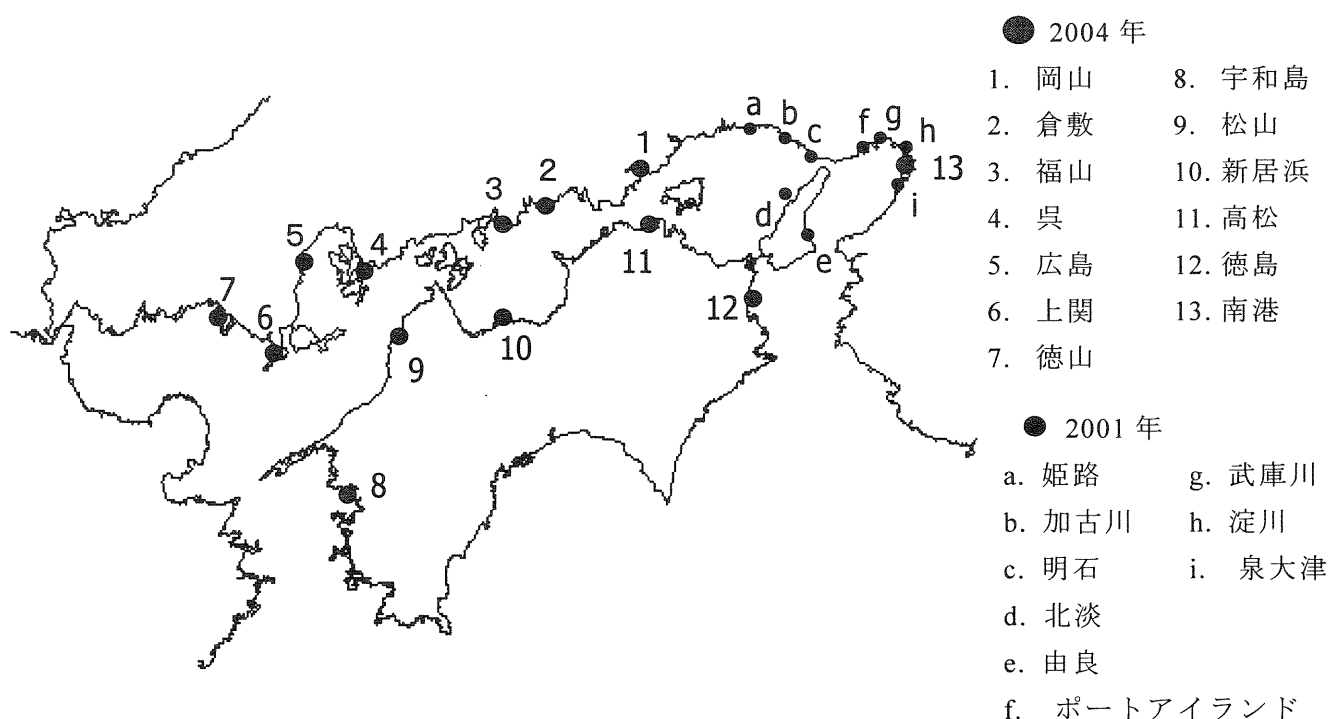


図 4.1 調査地点

表 4.1 各地点の調査日

調査地点	夏季	秋季
岡山	2004/7/27	2004/10/19
倉敷	2004/7/27	2004/10/19
福山	2004/7/27	2004/10/19
呉	2004/7/19	2004/10/24
広島	2004/7/19	2004/10/24
上関	2004/7/20	2004/10/23
徳山	2004/7/20	2004/10/23
宇和島	2004/7/21	2004/10/25
松山	2004/7/21	2004/10/24
新居浜	2004/7/21	2004/10/25
高松	2004/7/22	2004/10/26
徳島	2004/7/22	2004/10/26

南港	日付
7月	2004/7/14
8月	2004/8/11
9月	2004/9/15
10月	2004/10/13
11月	2004/11/17

4.2.2 採取試料および採取方法

各調査地点において、海水 12L およびムラサキイガイ数十匹を採取し PCB 測定を試料とした。ムラサキイガイは釣りざおの先につけた熊手を用いて、調査地点の岸壁などに生息する個体を目視にて採取した。海水は、ムラサキイガイを採取した地点において、ステンレス製のバケツを用いて表層水を採水した。採取した試料の PCB については、第 2 章で述べた前処理を行い GC/MS により測定した。海水については、溶存態 PCB と懸濁態 PCB を別々に測定した。ムラサキイガイについては、PCB 濃度とともに脂肪含量も合わせて測定したが、殻長が 4~5cm 程度のムラサキイガイ 15 匹の軟体部をホモジナイズしたものから PCB 分析用および脂肪含量分析用に 20 g ずつを測りとり試料とした。また、脂肪含量については、環境省「野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル」(2002 年)⁴⁹⁾の脂肪含量測定法に準拠しクロロホルム/メタノール抽出法により測定した。

第3節 瀬戸内海における PCB 分布

4.3.1 水質状況

各調査地点の海水の水質は、その海域の特性やムラサキイガイの成長に影響すると考えられるため、水質状況の把握を行った。水温、DO、pH、塩分濃度、SS、VSS、クロロフィル a、TN および DN の結果を図 4.2～4.8 にそれぞれ示す。なお、図 4.2～4.8 において(a)は南港以外の 12 地点の夏季と秋季の結果であり、各地点の比較および夏季および秋季の比較を行う。(b)は南港の測定結果であり、季節変動を見るために示した。また、(b)には、2001 年⁵⁰⁾ および 2003 年²⁹⁾の測定結果も合わせて示した。

(1) 水温

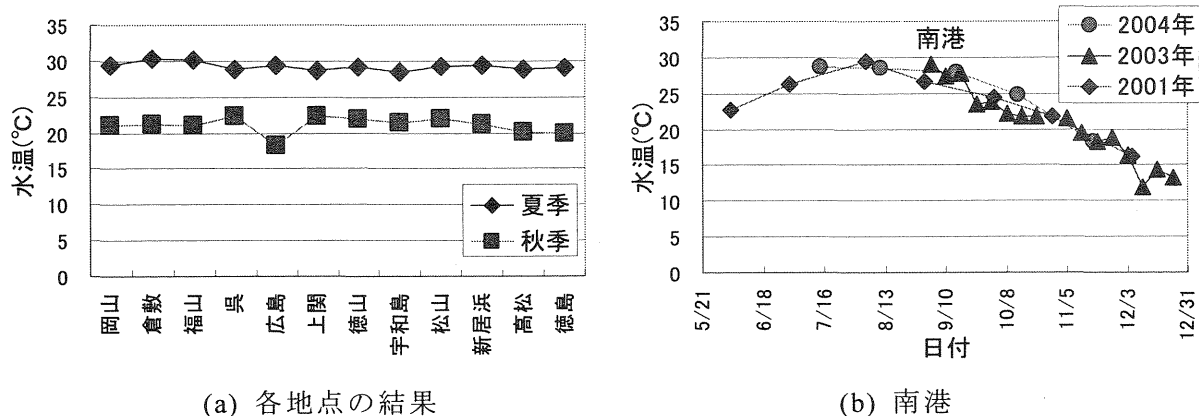


図 4.2 水温

水温は、夏季では 28～30℃程度、秋季では 19～22℃であり、地点によって大きな差は見られなかった。また、南港では 7 月から 8 月中旬頃が最も高水温の 30℃程度であり、その後、夏から秋にかけて水温が 18℃程度まで徐々に低下する様子が示されている。2001 年、2003 年でも同様の値と傾向が見られ、観測されたデータは最高で 29.4℃、最低で 11.9℃の範囲であった。第 2 章でも述べたように、水温が 30℃を超える時期は成長が止まり、さらには死滅するムラサキイガイの存在が多数確認されることが明らかにされている。従って、今回の調査した地点でも 7 月後半にすでに 30℃近い水温となっていたことから、高水温による成長阻害が起こっていたものと推測される。

(2) DO

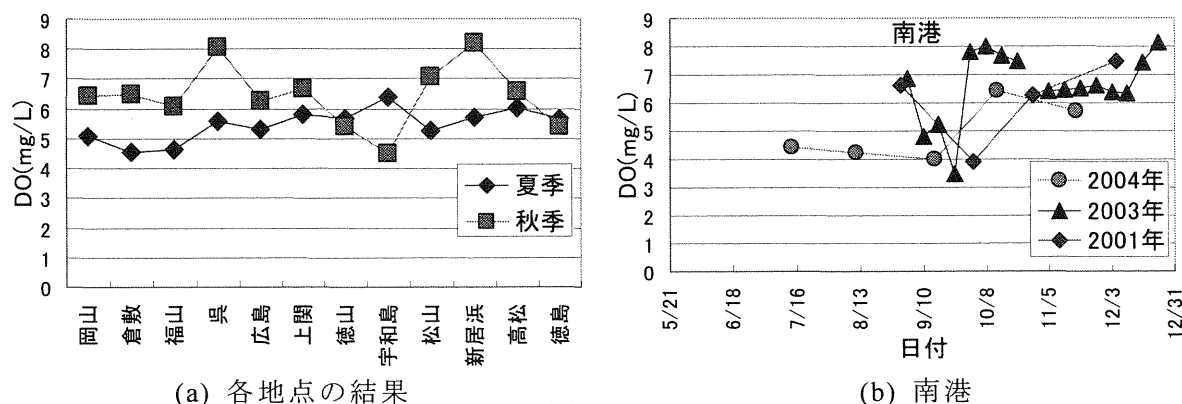


図 4.3 DO

DO も水温と同様にムラサキイガイの成長に影響を与える因子として重要であり、4 mg/L を下回る時期にはムラサキイガイの死亡が確認された²⁹⁾。季節別では、夏季で5~6 mg/L 程度、秋季で6~7 mg/L 程度と、やはり高水温となる夏季の方に低い値で観測された。南港における季節変動を見ると、ほとんどの結果が6 mg/L 以上であるが、9月中旬頃に低下が著しく6 mg/L を下回っていた。今回の調査では、4 mg/L を下回る地点は両季節ともに観測されなかったが、夏季の調査は7月に行ったものであり、高水温が続いた後の8月から9月にはさらに低くなっていたものと予測される。その証拠に、全体的に夏季にはムラサキイガイが岸壁に大量に確認された地点でも、秋季にはその数が減少していることが多かった。このムラサキイガイの生存数の減少の一つの要因として、DO 濃度の低下が考えられる。

(3) pH

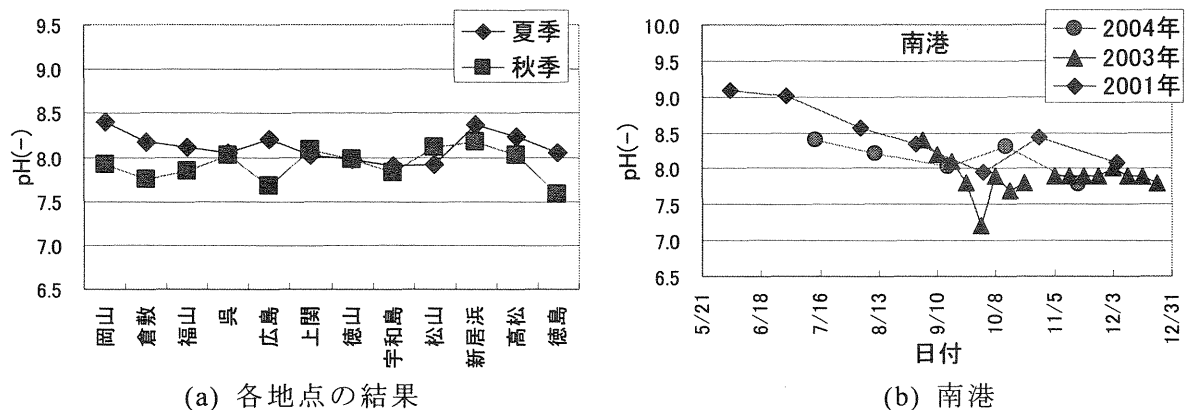


図 4.4 pH

pH は、地点による違いはほとんど見られず、7.5~8.5 の付近で観測された。ほとんどの地点で秋季の方が低い値をとっているが、同じ季節における地点間の値の大小は同様の傾向を示していることがわかる。秋季の pH の低下の理由として、植物プランクトンの減少に伴う光合成による二酸化炭素消費の減少と台風による降雨が続いたためと考えられる。(b)の図からも、春~夏にかけて最も高く、それ以降徐々に低下している様子がわかる。

(4) 塩分濃度

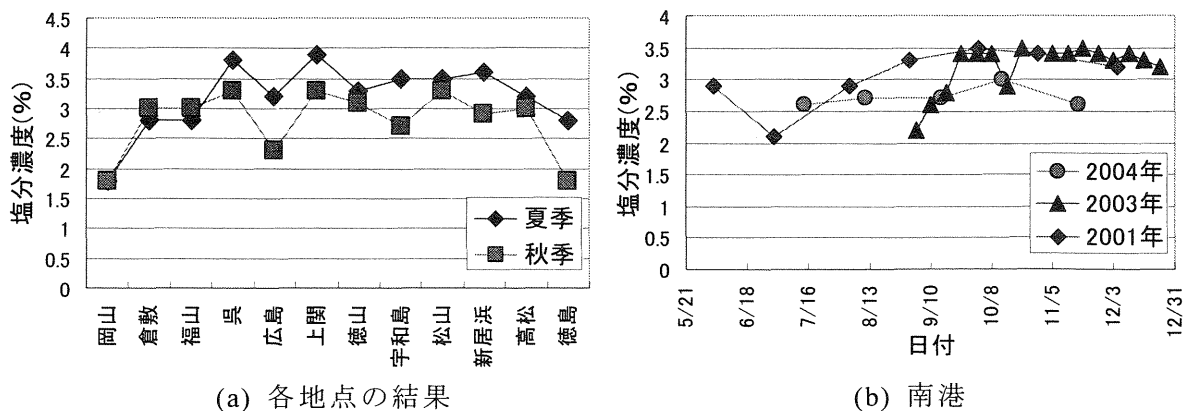


図 4.5 塩分濃度

塩分濃度の測定結果は、岡山以外では、ほぼ同じ値をとっており、3~3.5%あった。塩分濃度についても夏季より秋季の方が全体的に低下しているが、これも台風による降雨のために表層付近の塩分濃度が低下したためと考えられる。岡山においては、2%以下となっているが、これは地理的要因が影響していると考えられる。この地点は岡山県児島湾の湾口部に位置しているが、児島湾の湾奥部は締切堤防により淡水化された児島湖となっている。この児島湖からの淡水の影響を受けて塩分濃度が低下していると考えられる。また、秋季の徳島においても2%を下回っているが、この地点は河口付近に位置し汽水域となっていると考えられる。特にこの時期は台風の降雨が河川によって大量に流れ込み、塩分濃度の低下が著しかったと考えられる。このような低塩分濃度の海域でもムラサキイガイの生息が確認された。また、南港では2004年には、塩分濃度の季節変動はほとんど見られなかった。

(5) SS および VSS

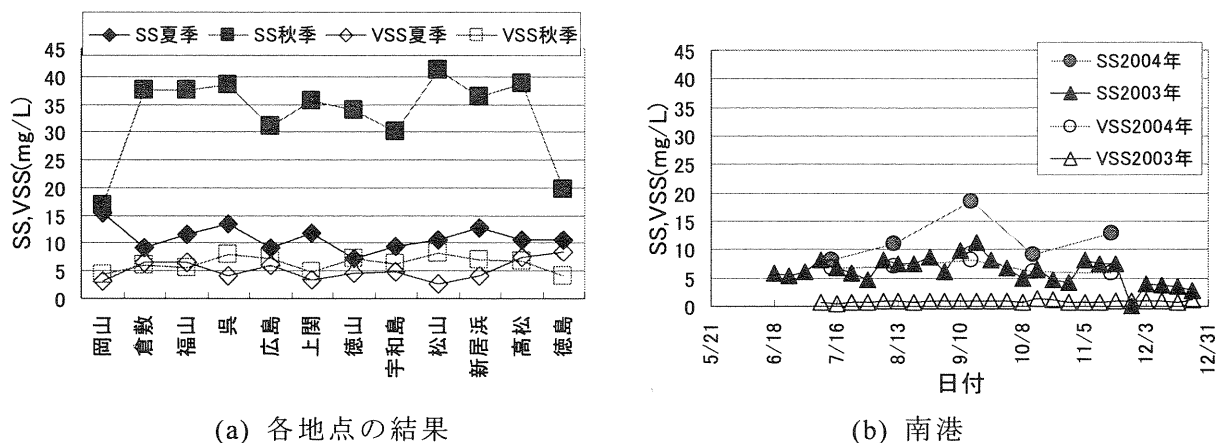


図 4.6 SS および VSS

SS については、夏季はどの地点においてもほとんど同程度の 10 mg/L であったが、秋季は岡山および徳島以外の全地点では 35mg/L 前後と高い値を示した。一方、VSS は秋季の上昇は見られない。この理由として、台風が引き起こす強風や波によって、水中が攪拌されて無機性の浮遊物質が水中に多く存在していたためと考えられる。2004 年は日本列島に上陸した台風の数が過去最高を記録し、この時期の瀬戸内海地方でも台風が頻繁に上陸していた。従って、海水中の大きな攪乱が頻繁に起こり、この時期は通常より SS 濃度が高かったと考えられる。南港での SS および VSS についての季節変動は、6 月から徐々に増加し、9 月中旬頃に最高値を示し、以降は徐々に減少していた。これは、次に述べるクロロフィル a の挙動と似ているが、クロロフィル a ほど顕著ではなかった。

(6) クロロフィル a

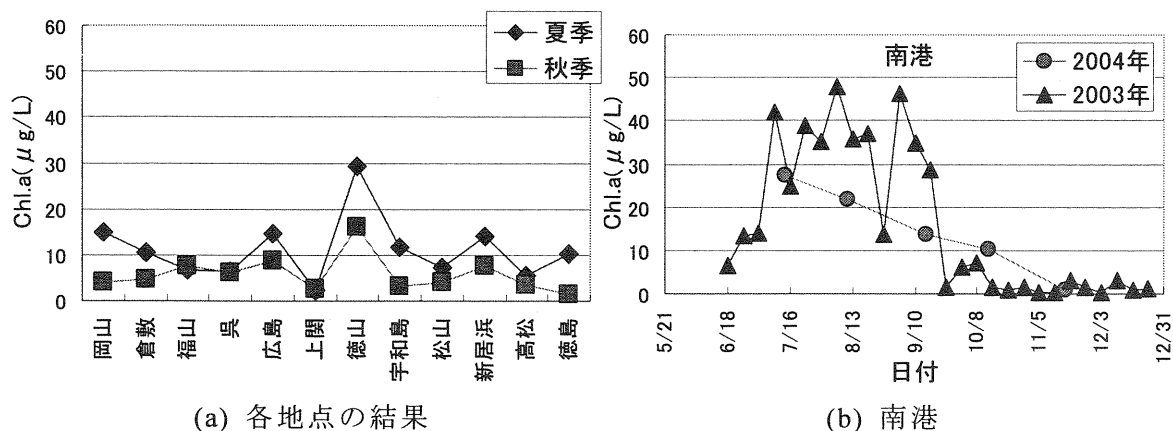


図 4.7 クロロフィル a

クロロフィル a 濃度は、ムラサキイガイの餌となる植物プランクトンの量を表す指標として考えられる。最高値は徳山（夏季）の $29.3 \mu\text{g/L}$ であり、最低値は徳島（秋季の） $1.6 \mu\text{g/L}$ であった。全体として概ね $5 \sim 15 \mu\text{g/L}$ の範囲にあるが、地点によって濃度が異なっていることがわかる。季節変動としては、夏季の方が秋季より高い値を示しており、(b) からも、南港では 6 月から植物プランクトンが増殖し、9 月下旬頃から急激に減少し、冬にはほとんどいなくなることがわかる。また、南港は他の 12 地点と比べクロロフィル濃度が高く、植物プランクトンが多く存在する海域であると言える。

(7) TN および DN

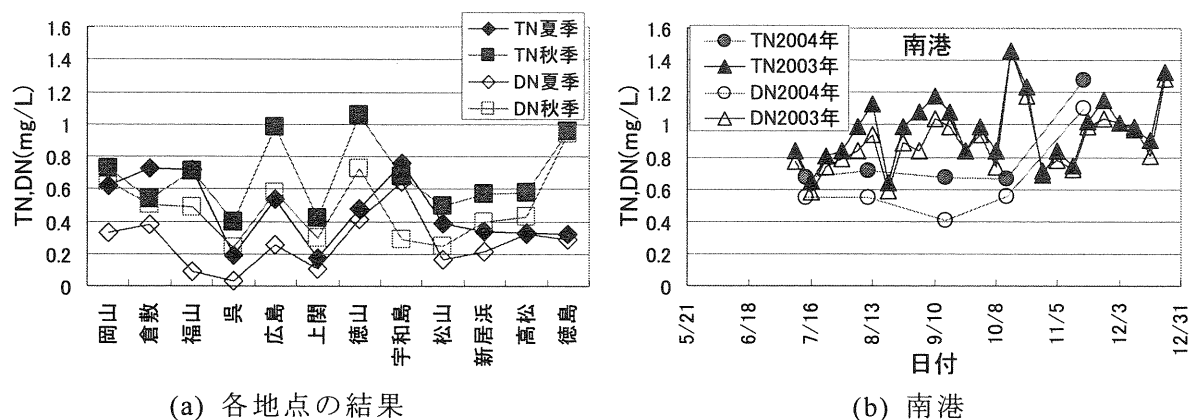


図 4.8 TN および DN

窒素濃度は富栄養化の指標の一つとして、また植物プランクトンの代表的な栄養塩として考えられる。TN、DN ともに地点によって濃度が異なっているが、概ね $0.2 \sim 0.8 \text{ mg/L}$ の範囲であった。また、窒素濃度の地点間の大小はクロロフィル a 濃度のそれと同様の傾向を示している。季節変動としては、全体として秋季の方が高濃度となった地点が多いが、南港の結果からわかるように、クロロフィル a のような季節変動はあまり見られなかった。

4.3.2 海水中およびムラサキイガイ中の PCB 濃度

各地点での海水中 PCB 濃度を表 4.2 にまとめて示した。表 4.1 は溶存態 PCB、懸濁態 PCB およびそれらを合計した海水中 PCB 濃度別に示している。また、図 4.9 に海水中の PCB 濃度を季節別に示した。なお、図 4.9 の南港については、夏季は 7 月と 8 月の測定値の平均を、秋季は 9 月・10 月・11 月の測定値の平均を用いた。海水中濃度は、0.5~4.0 ng/L であり、全測定結果の平均値は 1.8 ng/L、標準偏差は 0.6 ng/L であった。「水質汚濁防止法」による PCB の排出基準は 0.003 mg/L、「環境基本法」による水質汚濁防止法にかかる環境基準は検出限界 500 ng/L において検出されないこと⁵¹⁾となっており、今回の調査では、どの地点においても環境基準を満たしていた。地点を比較すると、岡山と南港が比較的高濃度な水域であり、それ以外はほぼ同程度であると言える。

表 4.2 海水中 PCB 総濃度(ng/L)

溶存態 PCB	岡山	倉敷	福山	呉	広島	上関	徳山	宇和島	松山	新居浜	高松	徳島	南港	平均	標準 偏差
7月	2.4	1.2	1.6	1.7	0.9	1.7	1.4	1.4	1.4	1.5	2.2	1.6	1.5	1.6	0.4
8月													2.5	2.5	
9月													1.2	1.2	
10月	1.3	1.1	1.3	0.7	0.6	0.6	0.7	0.5	0.4	1.1	0.6	0.6	2.3	0.9	0.5
11月													2.2	2.2	
平均	1.9	1.1	1.5	1.2	0.8	1.2	1.1	0.9	0.9	1.3	1.4	1.1	1.9	1.2	0.3
懸濁態 PCB	岡山	倉敷	福山	呉	広島	上関	徳山	宇和島	松山	新居浜	高松	徳島	南港	平均	標準 偏差
7月	1.6	0.4	0.5	0.8	0.7	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	1.2	0.6	0.4
8月													0.8	0.8	
9月													1.0	1.0	
10月	1.0	1.4	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5	0.4	0.2	0.3	0.3	0.9	0.8	0.6	0.3
11月													0.5	0.5	
平均	1.3	0.9	0.5	0.7	0.5	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.6	0.9	0.6	0.3
海水	岡山	倉敷	福山	呉	広島	上関	徳山	宇和島	松山	新居浜	高松	徳島	南港	平均	標準 偏差
7月	4.0	1.7	2.1	2.5	1.6	2.0	1.7	1.9	1.7	1.8	2.6	2.0	2.6	2.2	0.7
8月													3.3	3.3	
9月													2.2	2.2	
10月	2.3	2.5	1.8	1.2	1.0	0.9	1.2	0.9	0.5	1.3	0.9	1.5	3.0	1.5	0.7
11月													2.7	2.7	
平均	3.2	2.1	2.0	1.9	1.3	1.5	1.5	1.4	1.1	1.6	1.7	1.7	2.8	1.8	0.6

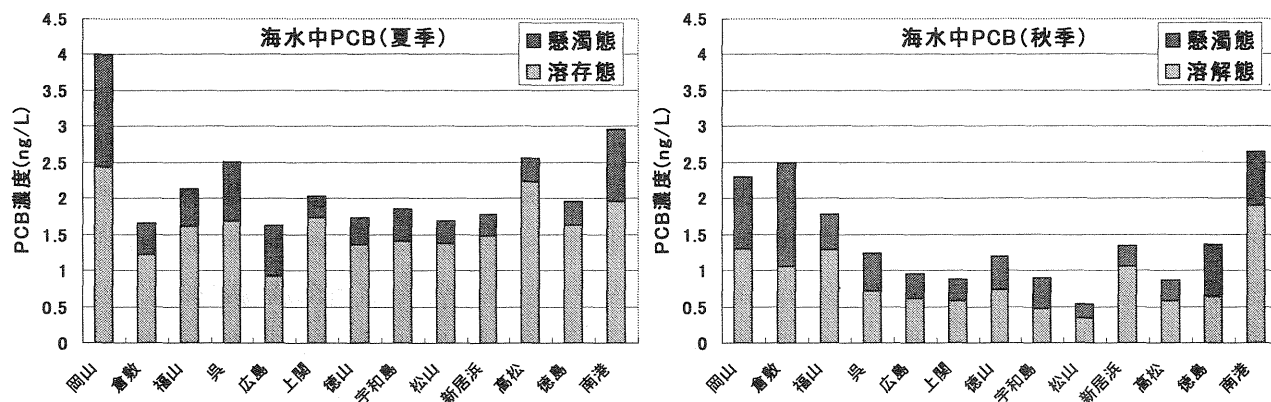


図 4.9 海水中 PCB 濃度

海水中の PCB には溶解態 PCB と懸濁態 PCB の 2 つの存在形態があるが、PCB は疎水性であるにもかかわらず、海水中の PCB は約 50～80% が溶解態として存在することが分かる。溶解態 PCB と懸濁態 PCB は水中での分配関係が成り立っており、懸濁態濃度は VSS 濃度に依存しているものと考えられる。図 4.10 に VSS 濃度と懸濁態 PCB 濃度の関係を示す。VSS と懸濁態 PCB 濃度の間に強い正の相関関係があるのが分かる。類似の内分泌攪乱化学物質などでは下水など VSS 濃度が高い水中においては懸濁態の方が多いとの報告もあり⁵²⁾、VSS 濃度が上昇すれば懸濁態 PCB 濃度も上昇すると考えられるが、海水中での VSS 濃度はたかだか 10mg/L 程度以下であるため、通常の状態においては溶解態の方が多くなっているものと考えられる。また、夏季と秋季を比較すると、ほとんどの地点で秋季の方が低濃度となっているが、懸濁態は溶解態に比べて変動が少ない。これは、懸濁態 PCB が SS に物理的に吸着した形で存在するために水温などに影響されにくいのに対して、溶解態

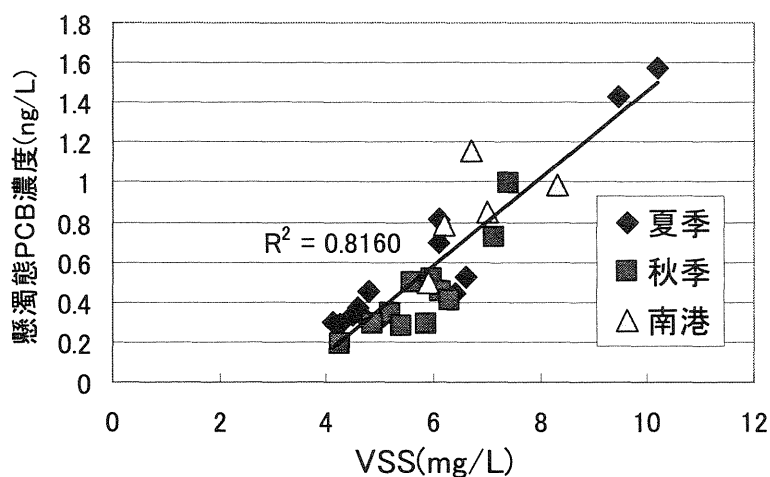


図 4.10 VSS と懸濁態 PCB 濃度の関係

は揮発などの影響により水温の変化を受けやすいためと考えられる。

次に、各地点でのムラサキイガイ中 PCB 濃度を表 4.3 にまとめて示し、また、図 4.11 に季節別の結果を図示した。図 4.11 においても南港については、夏季は 7 月と 8 月の測定値

の平均を、秋季は9月・10月・11月の測定値の平均を用いた。ムラサキイガイ中 PCB 濃度は、3.1～69.8 ng/g-wet であり、全測定結果の平均値は 24.0 ng/g-wet、標準偏差は 19.0 ng/g-wet であった。平成 15 年度版「化学物質と環境」⁵³⁾で報告されている平成 14 年度モニタリング調査結果では、8 地点で採取した 38 検体の貝類において、定量下限値 1.2～3 pg/g-wet で全てのサンプルから PCB が検出され、その濃度は 0.2～160 ng/g-wet、平均 10 ng/g-wet であった。この報告と比較すると本研究の調査では、濃度レベルは同程度であるものの、平均値としては若干上回っている。このことは、瀬戸内海において未だに PCB が広範囲に残留しており、日本沿岸の海域の中でも、PCB 汚染を監視する上で瀬戸内海が重要な水域であることを示している。今後も継続したモニタリングの必要があるものと考えられる。

ムラサキイガイ中 PCB 濃度についても、海水中 PCB 濃度が高かった岡山と南港では、高濃度で検出された。ムラサキイガイ中の PCB 濃度は、夏季と秋季ではほぼ同じような傾向の結果が得られており、海水中の PCB 濃度よりも季節変動が少なく、再現性があると言える。測定値が瞬間的なものであり時間的なばらつきが大きい海水中の値を、生物モニタリングによって、ある期間のその地点における濃度レベルとして扱えうることが示された。さらに、季節変動に関しては、海水中濃度は秋季の方が低かったが、ムラサキイガイ中では秋季の方が高かった。特に、宇和島および徳島ではその傾向が顕著に見られる。この理

表 4.3 ムラサキイガイ中 PCB 総濃度 (ng/g-wet)

	岡山	倉敷	福山	呉	広島	上関	徳山	宇和島	松山	新居浜	高松	徳島	南港	平均	標準偏差
7月	46.9	5.2	9.4	8.3	20.5	3.1	29.3	36.9	3.2	9.7	12.5	11.9	58.3	19.6	17.9
8月													65.0	65.0	
9月													69.8	69.8	
10月	60.8	13.1	30.4	15.1	12.2	12.3	14.0	59.5	5.4	15.0	12.2	55.8	56.3	27.9	21.7
11月													56.3	56.3	
平均	53.9	9.1	19.9	11.7	16.4	7.7	21.6	48.2	4.3	12.4	12.3	33.9	61.2	24.0	19.0

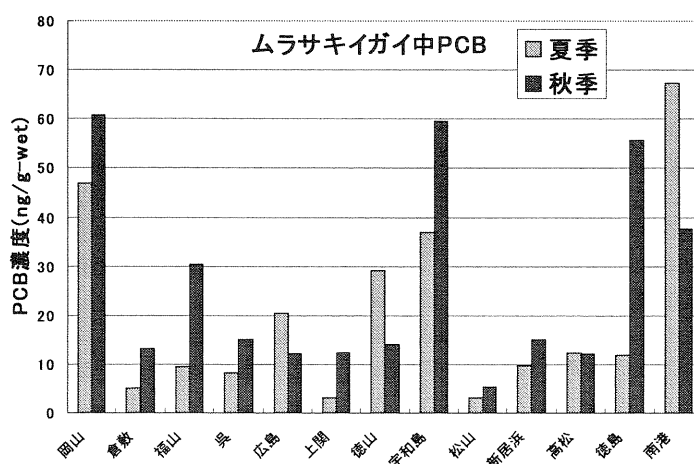


図 4.11 ムラサキイガイ中 PCB 濃度

由として、脂肪含量が影響していると考えられるが、これについては生物条件からの濃縮特性への考察の項で詳しく述べることとする。

次に、海水中およびムラサキイガイ中の PCB 濃度について、各地点毎の測定値の平均を図 4.12 に示す。また、同様に 2001 年度の各地点毎の測定値の平均を図 4.13 に示す。図 4.12 と図 4.13 の地図の縮尺は異なるが、棒グラフの尺度は同じであり、ムラサキイガイ中濃度と海水中濃度では、同じ棒グラフの大きさに対して 10^4 オーダー尺度が異なることとなる。

今回の調査地点では、やはり海水、ムラサキイガイともに岡山と南港での濃度が高いことがわかる。また、図 4.13 との比較により、瀬戸内海全体としては、大阪湾および播磨灘が PCB 濃度レベルの高い水域であることが示された。特に、大阪湾の湾奥部の淀川河口を濃度のピークとし、そこから距離が離れるにつれて濃度が低くなっていく傾向が見られる。この理由として、過去の PCB 出荷量は、大阪府が 4、340t、兵庫県が 2、750t¹²⁾であり過去に出荷された PCB 量の量を反映していると考えられる。また、同じ大阪府沿岸でも淀川河口が最も高濃度であることから、陸上で使用された PCB の海域への流入経路として河川が重要であると考えられる。一般に、PCB などの疎水性物質は水に溶けにくいため、水中に溶解するよりも底質に移行しやすいとされている。従って、淀川などの大都市近郊の大河川では過去に PCB が比較的高濃度で流入し、海域へと入った PCB が、その河口付近の底質に残留し水中で溶出と沈降を繰り返すことによって、長期にわたって高濃度の汚染を引き起こしていると考えられる。このことを考慮して、生物モニタリング結果を河川および底質調査と合わせて総合的に評価するとより有効なデータ利用が可能になると考えられる。

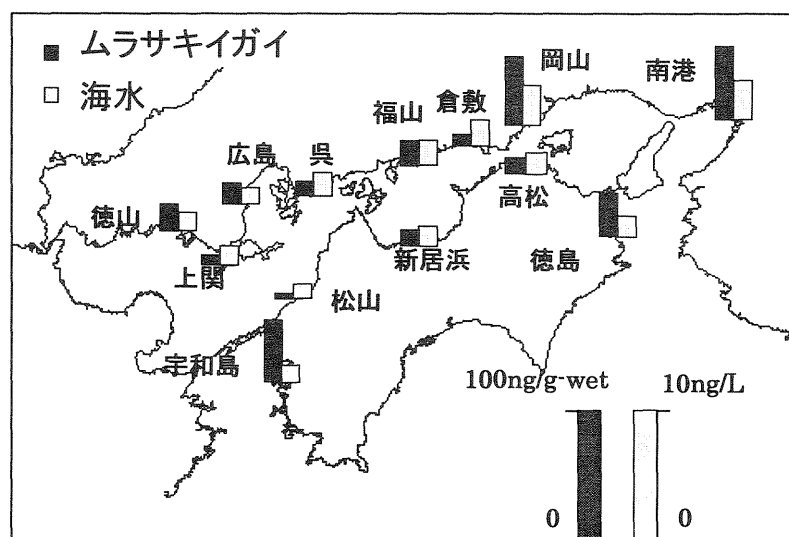


図 4.12 2004 年度調査における各地点の総 PCB 濃度

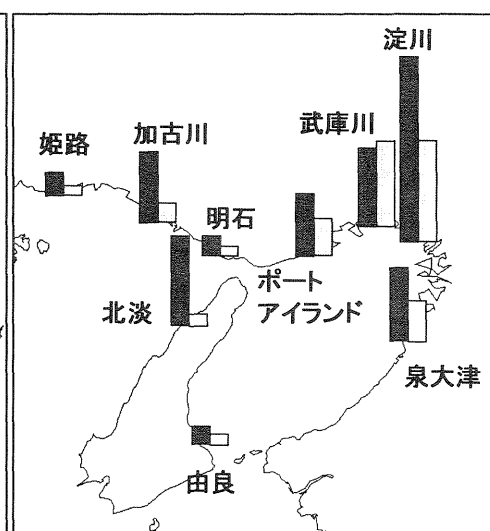


図 4.13 2001 年度調査における各地点の総 PCB 濃度⁴⁷⁾

4.3.3 海水・浮遊物質およびムラサキイガイ中の同族体組成

PCB には置換塩素数によって M_1CB から $D_{10}CB$ までの 10 の同族体があり、疎水性などのそれぞれの物質特性に若干の違いが生じるために、環境中での挙動も差異が生じる。同族体別に PCB の挙動を把握することは、PCB 全体の挙動を考える上で非常に有効な情報となる。ここでは、海水、SS およびムラサキイガイ中での PCB の組成の変化を考察することで、海水からムラサキイガイへの濃縮過程での PCB 同族体分布の把握を試みた。

溶存態 PCB、懸濁態 PCB、それらを合わせた海水中 PCB およびムラサキイガイ中 PCB の各同族体の総 PCB に占める割合を図 4.14 に示す。これらの値は各地点毎の夏季と秋季データの平均値である。なお、海水中およびムラサキイガイ中いずれも M_1CB 、 N_9CB および $D_{10}CB$ はほとんど検出されなかった。

まず、海水について考察する。溶存態 PCB および懸濁態 PCB は各地点ともによく似た

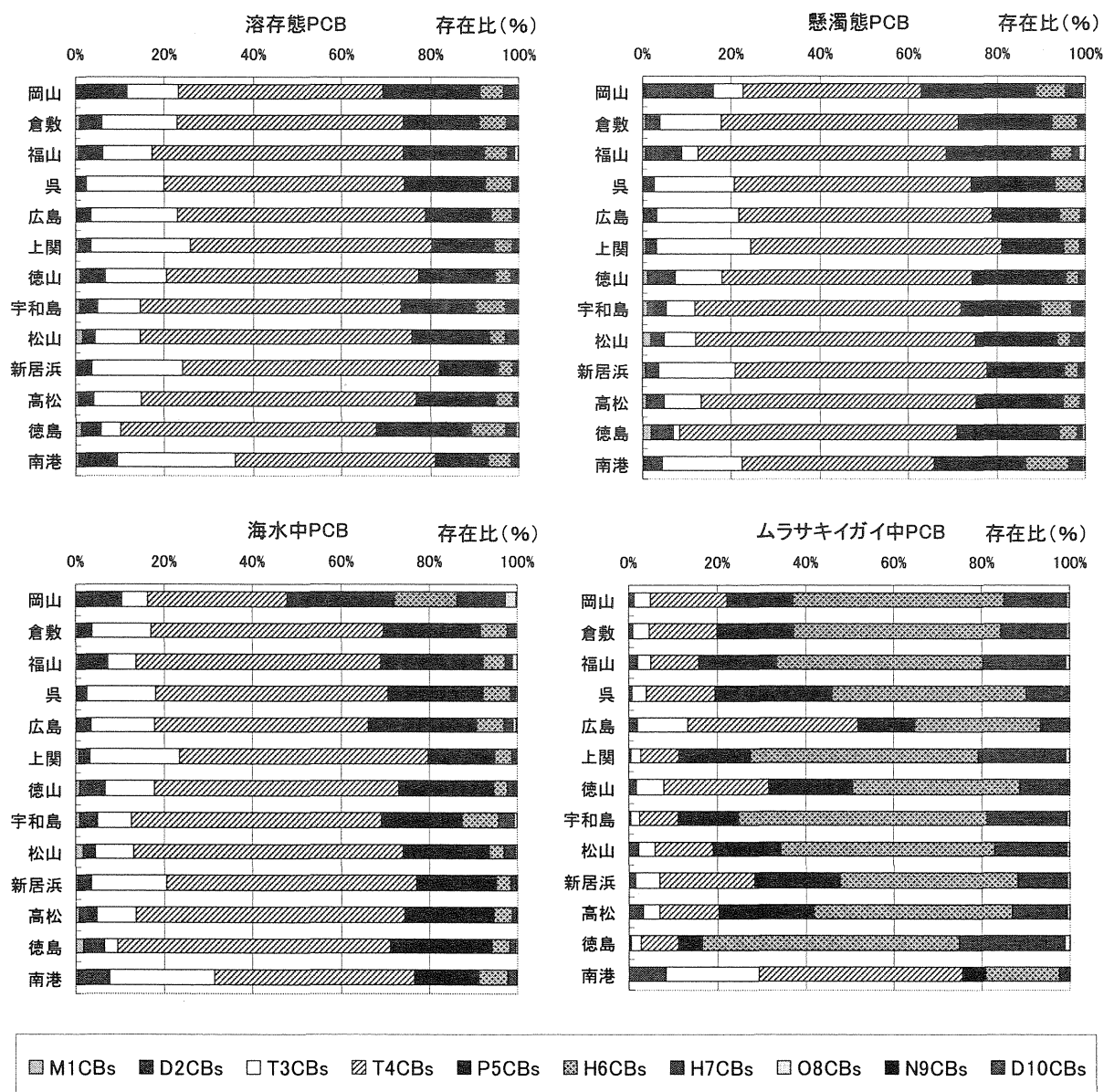


図 4.14 各試料中における PCB の各同族体の存在比

分布を示しており、 T_4CB が 50%程度を占めていたが、懸濁態 PCB では溶存態 PCB よりも T_3CB や T_4CB の割合が若干減少し、かわりに P_5CB の割合が増加していた。地点毎に見ると、岡山や徳島では、 P_5CB 以上の高塩素化体が比較的多く存在していた。また、岡山では D_2CB も他の地点よりの 2 倍程度の割合で存在した。一方、南港では T_3CB が多く存在するために、 T_4CB の割合が減少していることが分かる。溶存態および懸濁態 PCB を合わせた海水中 PCB 全体で見ると、各地点の組成の違いを比較することができる。優先する同族体はやはり T_4CB であり、40~50%程度を占め、続いては T_3CB もしくは P_5CB であり、この 3 つで全体の 80~90%を占める地点がほとんどである。 T_3CB と P_5CB のどちらが多いかは地点により異なり、 T_3CB の方が多い地点は低塩素型、 P_5CB の方が多い地点は高塩素型と大まかに分類できる。これに従うと、南港、上関、新居浜などが低塩素型となり、岡山、宇和島、徳島が高塩素型と言える。また、2001 年度の調査結果では、海水中の PCB は T_3CB の割合が最も大きく、40~50%程度を占める地点がほとんどであった。瀬戸内海においては、大阪湾および播磨灘では海水中の T_3CB の占める割合が他の水域よりも多いことが示された。

一方、ムラサキイガイ中では、南港を除いて H_6CB が 50%近い割合を占め、続いて P_5CB および H_7CB が 15%程度ずつを占めていた。海水からムラサキイガイへの濃縮および蓄積過程で、優先する同族体が高塩素側に移動していることがわかる。特に、 H_6CB や H_7CB は海水中ではせいぜい数%であったのに対し、ムラサキイガイ中ではそれぞれ 50%、15%程度と存在する割合が大幅に増加している。また、ムラサキイガイ中では、海水中に比べて地点による同族体組成のパターンの差が大きくなる傾向が見られた。南港では、海水と比べて H_6CB の存在比は増加しているものの、その値は他地点と比べて極端に小さく、 T_4CB が 40%以上を占めるなど海水中の組成とほとんど同じような傾向を示した。また、広島でも同様に海水中の組成と近いという結果が得られた。海水中の組成が高塩素型であった宇和島、徳島では P_5CB 以上の高塩素化体で 90%を占めていた。

さらに、図 4.15 に同族体分布のパターンが中間的な地点、高塩素型の地点、低塩素型の地点の代表として、それぞれ呉、宇和島、南港の海水およびムラサキイガイ中の PCB 同族体存在比を示す。 M_1CB 、 N_9CB および $D_{10}CB$ についてはほとんど存在しないため省略した。図 4.15 により同地点での海水とムラサキイガイでの同族体分布の変化がわかりやすくなっている。このように、ムラサキイガイ中の PCB 組成は、海水中に比べて高塩素側へと

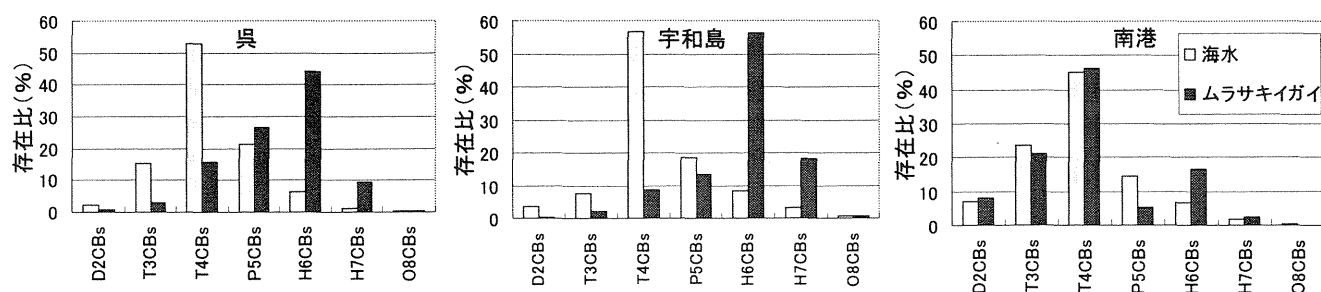


図 4.15 呉、宇和島、南港における海水およびムラサキイガイ中の同族体組成

移行するものの、その特徴を反映するという結果が得られた。

次に、各試料中の同族体分布の季節変化について述べる。図 4.16 に溶存態 PCB、懸濁 PCB、海水中 PCB、ムラサキイガイ中 PCB それぞれについて、秋季における各同族体の存在比を夏季における各同族体の存在比で割った値の全地点の平均値を季節変動率として示した。溶存態では T_4CB 、 P_5CB 以外は変動が大きいのに対し、懸濁態では H_6CB より高塩素の同族体は変動しているものの、それより低塩素のものはほとんど変動していない。海水全体では、優先する同族体である T_4CB 、 T_3CB 、 P_5CB の変動は小さいが、やはり高塩素の同族体の変動が大きい。これは、海水中での高塩素の割合が小さいため変動に対して敏感になっているものと考えられる。ムラサキイガイでは、 D_2CB で変動が見られるが、それ以外ではほとんど変動せず安定している。このことは、海水中の組成は水温や水質の影響によって季節による変動を見せるに対して、ムラサキイガイ中の組成は安定していることを示している。従って、ムラサキイガイ中の測定値は、PCB 濃度だけでなく同族体組成においても、瞬間的なものではなくある一定期間のその地点の海水の特徴を反映していることが示された。

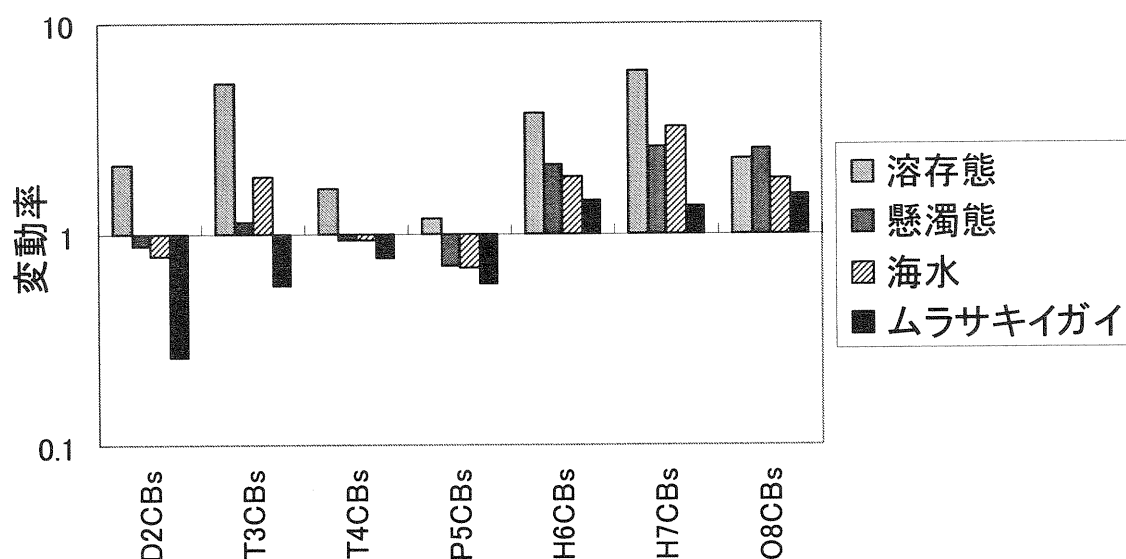


図 4.16 各媒体中での同族体組成の季節変動

以上のように、海水、SS およびムラサキイガイ中の PCB の同族体組成パターンが異なることが明らかであり、同族体によって吸着性や生物濃縮性に違いがあるのが分かる。また、同族体の組成を見ることで、簡易的に調査地点の特徴を把握することができる。単に総濃度だけでなく、挙動の異なる同族体毎に解析することは、PCB の生物モニタリング結果の評価において有効な方法であると言える。

また、地点によって各同族体の存在比の増減の割合が異なるが、これは同じ同族体に属する異性体であっても生物濃縮性が異なることと、地点によって異性体の組成比が異なることが原因であると考えられる。従って、より詳しくその海域の特性を把握しようとするならば、異性体レベルでの考察が重要となる。

4.3.4 海水・浮遊物質およびムラサキイガイ中の異性体組成

図 4.17 に溶存態 PCB と懸濁態 PCB についての各同族体に占める各異性体の割合を全地点、全測定データの平均値と標準偏差で示す。また、図 4.18 に海水中 PCB とムラサキイガイ中 PCB について、同様に各同族体に占める各異性体の割合を全地点、全測定データの平均値と標準偏差で示す。なお、図 4.17、図 4.18 において、 M_1CB 、 N_9CB および $D_{10}CB$ についてはほとんど検出されなかったために誤差が大きくなりやすいと考え省略した。

図 4.17 より、溶存態 PCB と懸濁態 PCB では、各同族体中での異性体組成が若干の入れ替わりはあるものの、ほとんど変化していないことが分かる。SS には PCB が物理的に吸着した形で存在すると言われているが、溶存態 PCB から懸濁態 PCB の濃縮係数は有機炭素吸着係数 (K_{oc}) と一致することが明らかにされている²⁹⁾。従って、溶存態 PCB から懸濁態 PCB への移行において、存在割合が増加しているもの程吸着しやすいと判断できる。SS への吸着は疎水性の高いもの、つまり一般的に置換塩素数が多いもの程吸着しやすくなるために、同じ同族体に属する異性体では吸着性に違いがほとんど現れず、異性体組成のパターンはあまり変化しないものと判断できる。このようなことから、異性体組成については溶存態 PCB と懸濁態 PCB をまとめて扱うこととした。

次に、図 4.18 に示した海水からムラサキイガイへの濃縮における異性体組成の変化については、図 4.17 に示した溶存態 PCB から懸濁態 PCB への移行に比べて組成の変化が大きくなっている。各同族体別に見ていくと、 D_2CB から H_6CB まででは、#99(2, 2', 4, 4', 5)や#153(2, 2', 4, 4', 5, 5')など存在比が大きく増加している異性体が確認されるが、海水とムラサキイガイではその異性体組成に大きな差異はないと言える。一方、 H_7CB および O_8CB では#170(2, 2', 3, 3', 4, 4', 5)、#174(2, 2', 3, 3', 4, 5, 6)など一部の異性体の存在比が急激に減少しており O_8CB でも#201(2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6')、#202(2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6')、#204(2, 2', 3, 4, 4', 5, 6, 6')、#197(2, 2', 3, 3', 4, 4', 6, 6')以外の異性体はほとんど蓄積されていないのが分かる。このような特異な性質を示す異性体は、これまでの研究で得られた結果と一致するものであった²⁹⁾。これらのことから、異性体によって蓄積・濃縮性が異なることが明らかであり、また今回の調査地点全てにおいて同様の挙動を示すことから、瀬戸内海においてムラサキイガイへの濃縮過程では、ムラサキイガイの生物条件よりも PCB の物理化学的特性の影響が強いと言える。従って、PCB の物理化学的観点から濃縮特性を把握することが重要であると考えられる。以上のように、PCB の多様な異性体が持つ性質を考慮して環境中での挙動を把握することが重要である。

次に、各異性体組成の経時変化について考察する。ここでは、2004 年南港での海水中 PCB およびムラサキイガイ中 PCB における異性体組成の経時変化を T_4CB および H_6CB を代表として、それぞれ図 4.19 および図 4.20 に示す。 T_4CB および H_6CB は、それぞれ海水中およびムラサキイガイ中での主要な同族体である。 T_4CB 、 H_6CB とともに各異性体の組成にほとんど変化は見られない。その他の同族体、または他の地点でも夏季と秋季で同様の考察を行ったが、やはり異性体組成はほぼ一定であった。さらに、2001 年のデータでも同様の結果が得られている⁵⁰⁾。従って、海水、ムラサキイガイともに異性体組成は一年を通して安定していることが明らかである。

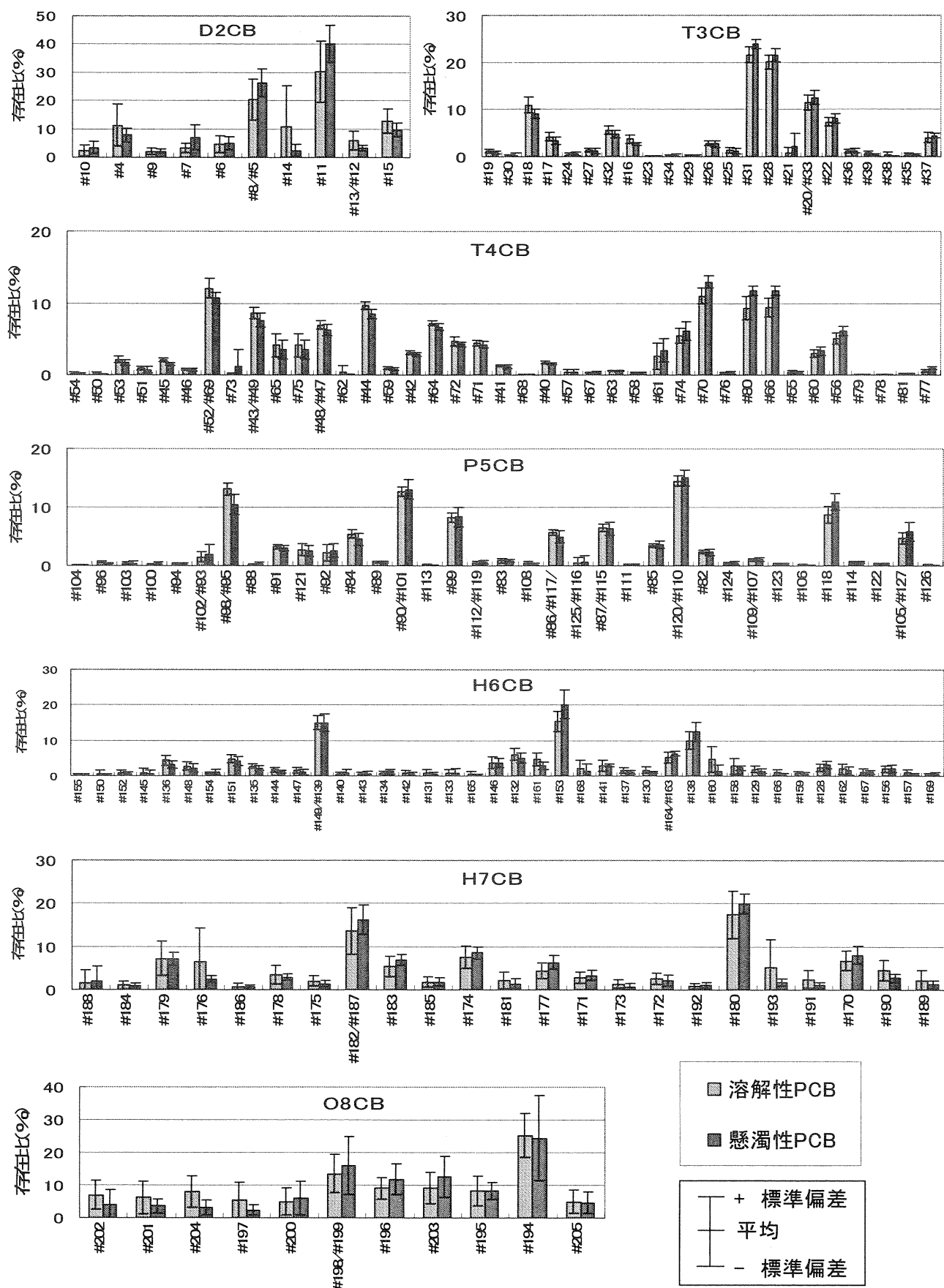


図 4.17 溶存態 PCB および懸濁態 PCB の各同族体に占める各異性体の割合

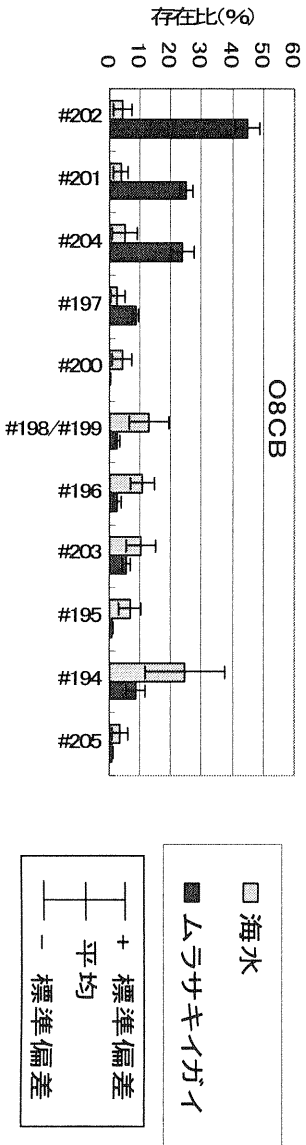
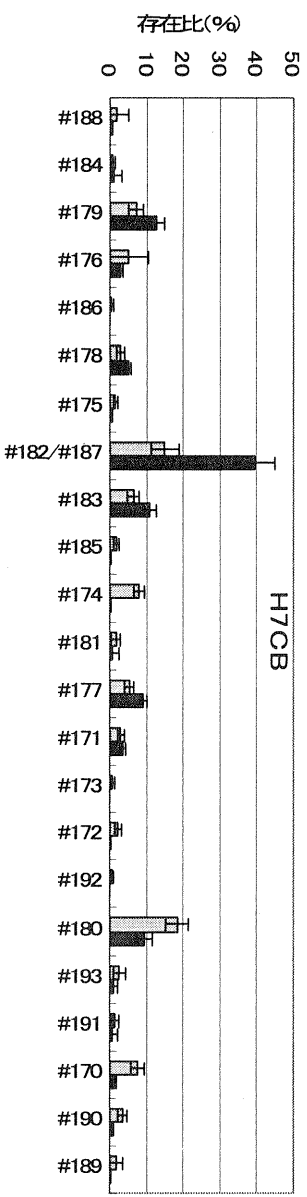
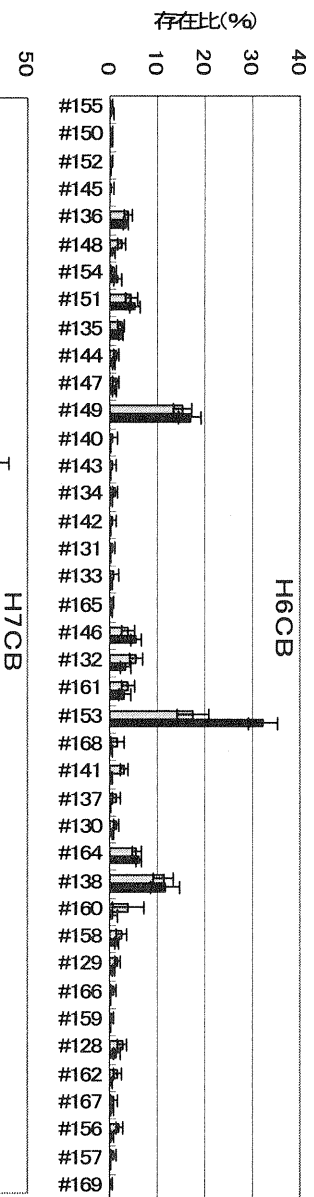
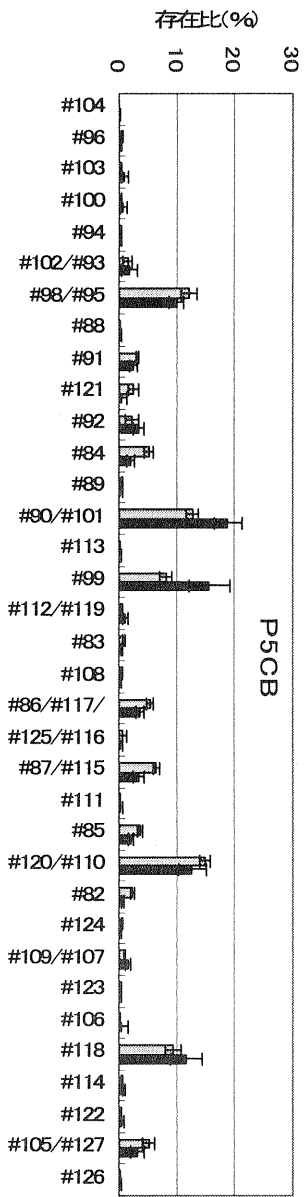
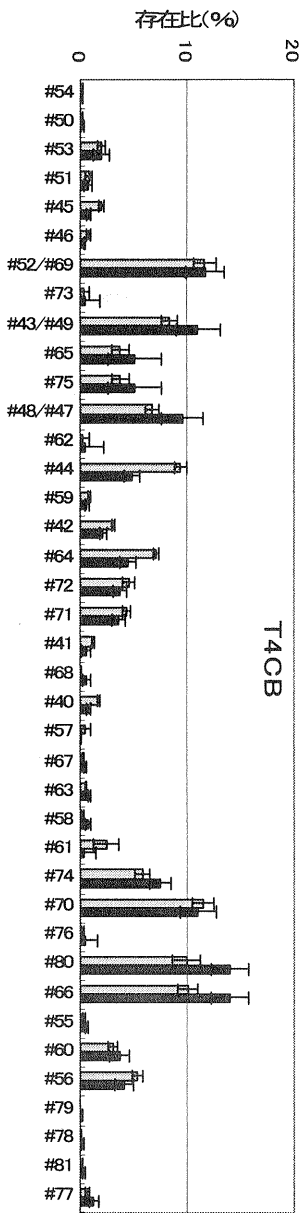
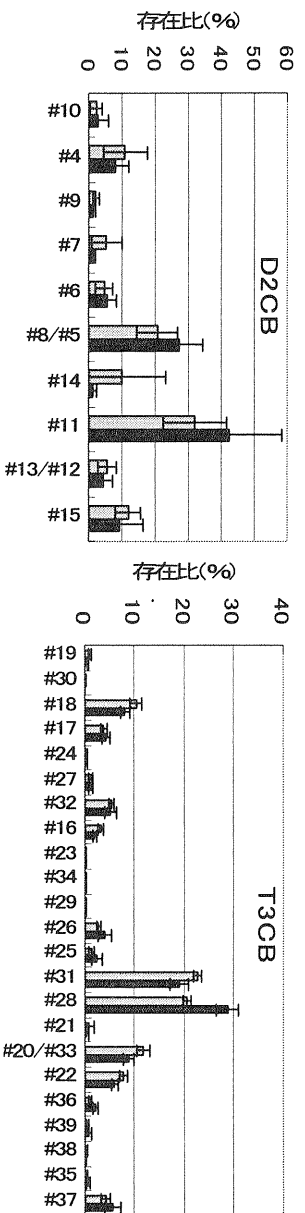


図 4.18 海水およびムラサキイガイ中 PCB の各同族体に占める各異性体の割合

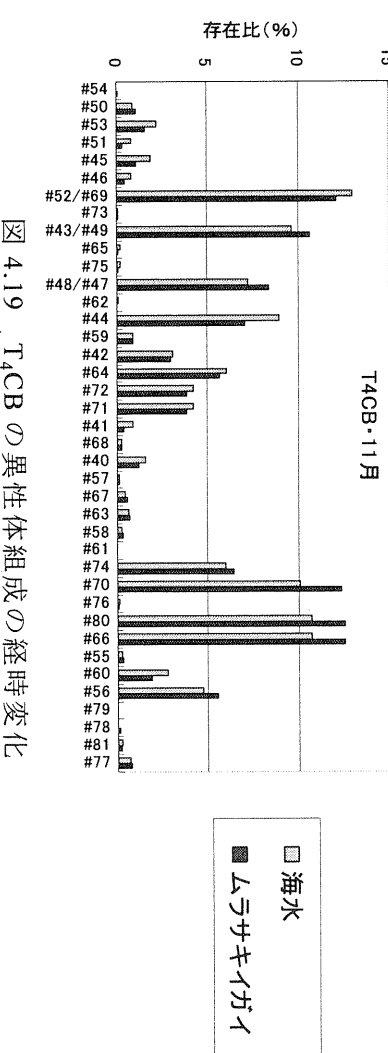
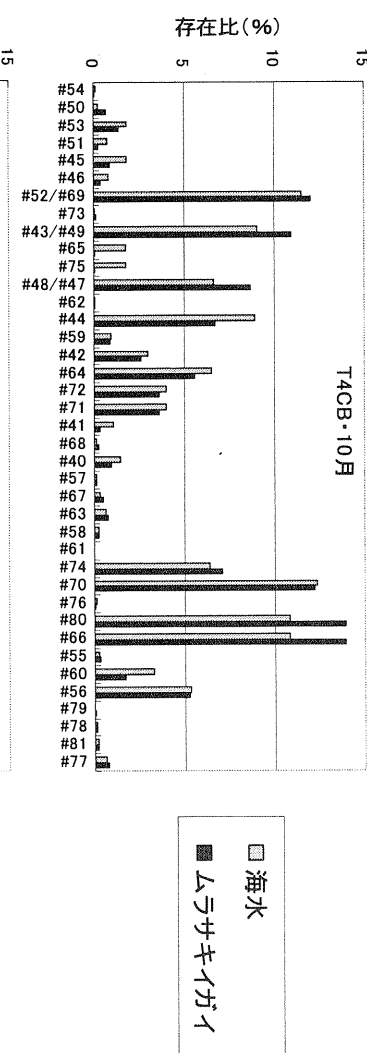
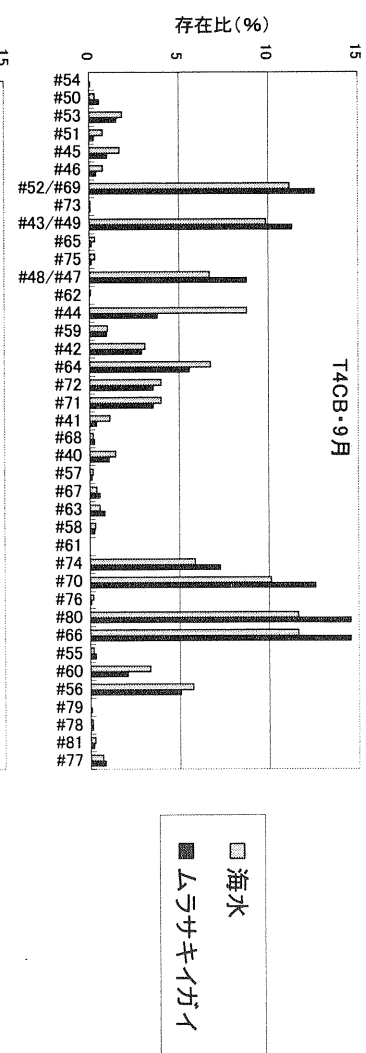
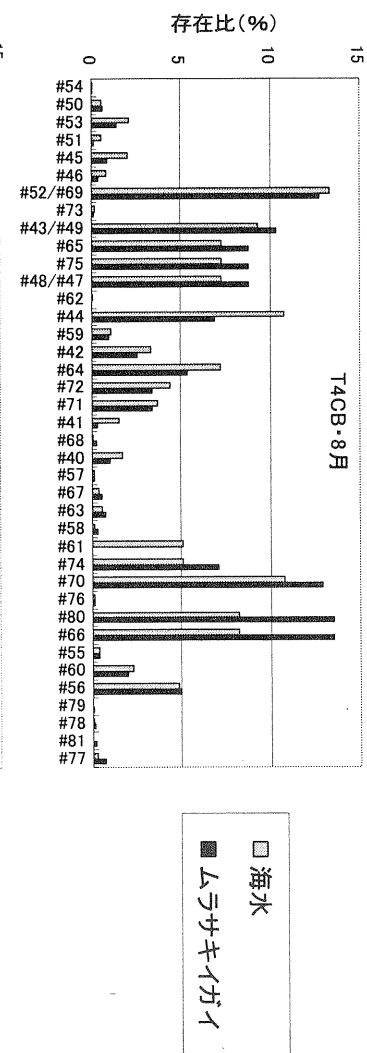
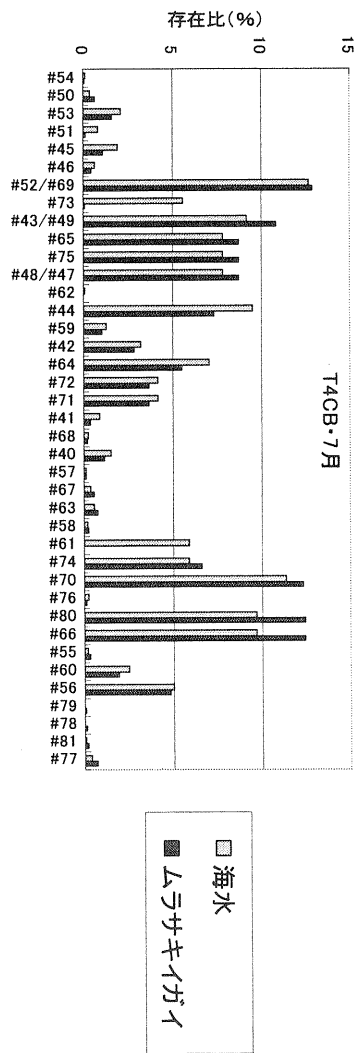


図 4.19 T₄CB の異性体組成の経時変化

4.3.5 濃縮係数

濃縮係数は、化学物質の蓄積性を表すものであり、生物濃縮において化学物質の挙動を把握する上で重要な指標となる。ここでは、懸濁態／溶存態、ムラサキイガイ／溶存態、ムラサキイガイ／懸濁態、ムラサキイガイ／海水の4つの濃縮係数について考察を行う。懸濁態／溶存態は海水中からSSへの吸着、ムラサキイガイ／溶存態は海水からの鰓を介した蓄積(直接摂取)、ムラサキイガイ／懸濁態は腸管を介した餌からの蓄積(間接摂取)、ムラサキイガイ／海水は鰓および腸管を合わせた海水からの蓄積についての濃縮を表す指標と考えられる。これまでも、同族体別、異性体別の濃縮係数に関する考察は行われており、第2章および第3章でもすでに述べた。ここでは、今までに得られた知見と本研究での結果を比較し、瀬戸内海におけるPCBのムラサキイガイへの濃縮係数として総括した考察を試みる。

図4.21にD₂CBからO₈CBまでの各同族体と総PCBについての濃縮係数を全地点の平均値と標準偏差で示す。懸濁態／溶存態濃縮係数では、D₂CBからO₈CBと塩素数の増加につれて20000程度から160000程度へと濃縮係数が増加しており、PCBのSSへの吸着が疎水性に支配されている様子が表現されている。これより、懸濁態PCB中で溶存態PCB中よりも高塩素化体の割合が増加したことが説明できる。海水からムラサキイガイへの移行においては、H₆CBまでは塩素数の増加につれて濃縮係数が増加しているが、それ以降では減少している様子が分かる。これは、鰓経由および腸管経由のどちらにおいても見られる現象であり、海水からSSへの吸着とは異なり、疎水性以外に高塩素化体ではムラサキイガイへの取り込みを阻害する因子が働いていると判断できる。また、溶存態からおよび懸濁態からの蓄積どちらも各同族体はよく似た傾向を示しているが、濃縮度合いが溶存態か

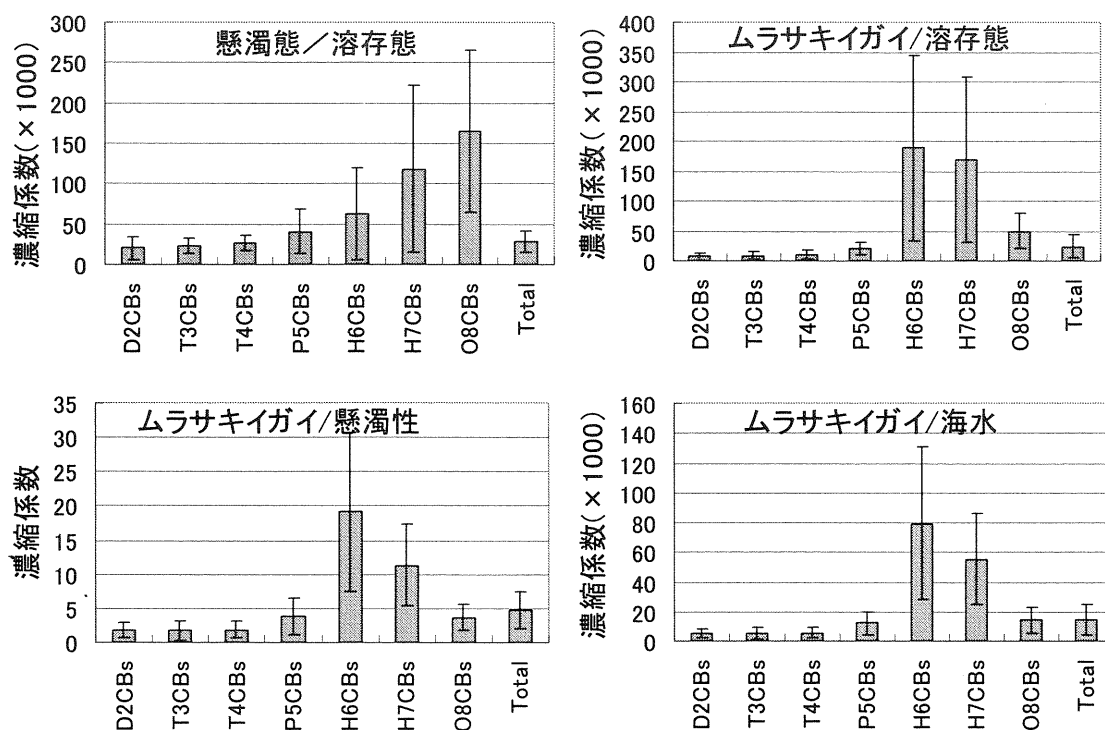


図 4.21 各同族体および総 PCB の濃縮係数

らの蓄積の方が 10^4 オーダー程度大きくなっている。従って、海水からムラサキイガイへの濃縮過程においては鰓を介した取り込みが濃縮を支配すると判断でき、総 PCB で 20000 程度の濃縮係数を示すことが分かる。これらのことは、2001 年から 2003 年までのデータ^{29), 50)}と同様の結果であった。また、本研究においても全ての採取地点、採取時期のデータについても同様の結果となっており、特異なデータは見られなかった。従って、これらのデータによって、瀬戸内海における海水からムラサキイガイへの PCB 濃縮過程を十分に表していると判断した。

次に、さらに詳しく濃縮係数について考察するために各異性体別の濃縮係数を求めた。図 4.22～図 4.25 にそれぞれ各異性体の懸濁態／溶存態、ムラサキイガイ／溶存態、ムラサキイガイ／懸濁態、ムラサキイガイ／海水の濃縮係数を各地点の平均値と標準偏差で示す。図示した異性体は検出ピークの大きかったものを選定した。

図 4.22 には Koc の値も合わせて記したが、溶存態／懸濁態の濃縮係数では、塩素数の増加とともに $10^4 \sim 10^5$ オーダーへとなだらかに値が増加しており、Koc の値ときれいに一致する結果が得られた。また、横軸の異性体番号は GC/MS の検出順であるが、同じ同族体に属する異性体の中でも検出が遅いもの程値が増加しているのが分かる。これは、GC のカラムの特性上、検出が遅いもの程極性が小さいと言えるが、極性の小さいもの程水に対する溶解度が小さくなり吸着しやすくなるからと考えられる。しかし、濃縮係数の増え方は一定であるので、同族体レベルで扱うときには、同じ同族体に属する異性体の濃縮係数の平均値を用いて扱えると判断できる。

海水からムラサキイガイへの濃縮においては、同族体別では H_6CB までは塩素数の増加につれて濃縮係数が $10^4 \sim 10^5$ オーダーへと増加しているが、それ以降では減少していた。異性体別の濃縮係数でもその傾向が確認できる。また、周囲の異性体と比べて濃縮係数が特異的に小さくなっている #141(2,2',3,4,5,5'), #174(2,2',3,3',4,5,6'), #170(2,2',3,3',4,4',5)などの異性体も今までの結果と一致するものであった。

ここで、地点によって同じ異性体についての濃縮係数の値に差異があるが、これは地点によって水温などの環境条件が異なることに起因する影響や、脂肪含量の影響などが原因と推測できる。しかし、各地点での値の差異はオーダーが異なる程度ではなく、同じオーダーで一致する結果が得られた。

以上のことから、本研究での結果は、値のオーダーや増減の様子など、これまでのデータから得られた知見と同様の傾向を示すものであった。従って、本研究では、瀬戸内海における PCB のムラサキイガイへの濃縮を表す指標として、これらの濃縮係数の値を用いてもよいと判断した。

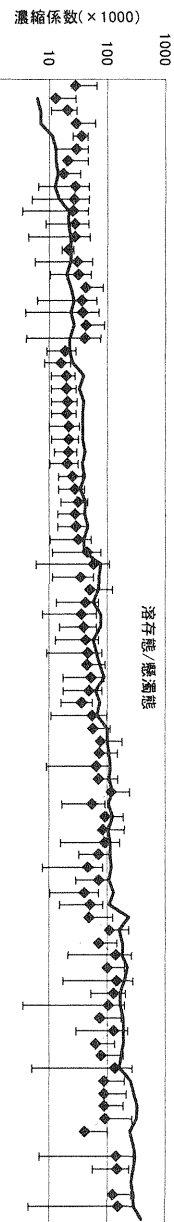


図 4.21 懸濁態/溶存態の濃縮係数

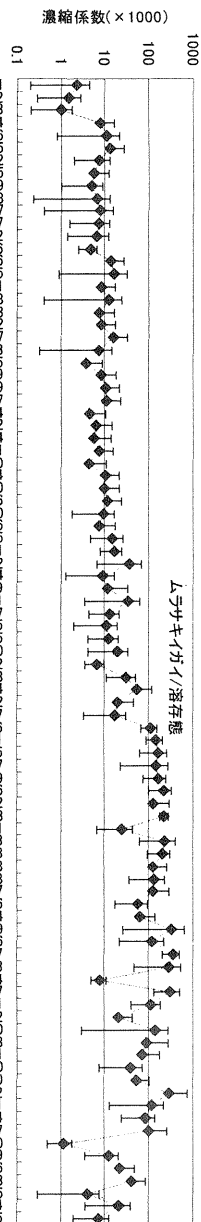


図 4.22 ムラサキイガイ/溶存態の濃縮係数

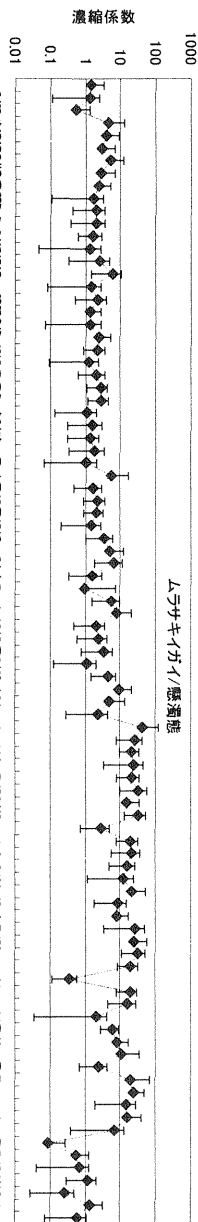


図 4.23 ムラサキイガイ/懸濁態の濃縮係数

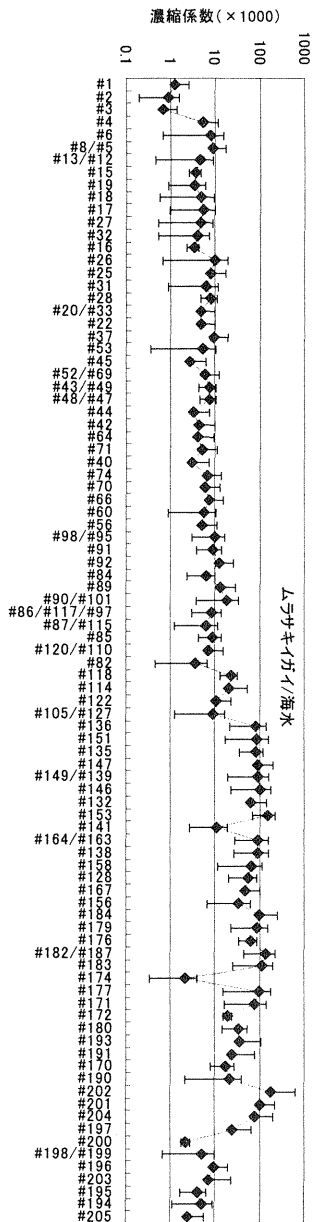


図 4.24 ムラサキイガイ/海水の濃縮係数

第4節 起源推定

4.4.1 概説

環境中での PCB 組成は、PCB 汚染の主要な汚染源であった PCB 製品中の組成の影響を強く受けており、それらを比較することで環境中での PCB の起源推定が可能となる。この起源推定により、地域ごとの汚染の特徴や問題点を把握することが期待できる。本節では、まず前節のデータを用いて、同族体組成パターンの類似した調査地点どうしをグループ分けし、調査地点相互の比較をしやすいようにするため、クラスター分析を用いて樹形図を作成した。さらに、主成分分析により PCB 汚染の起源推定を行い、各地点の海域特性および海水からムラサキイガイへの濃縮過程についての考察を試みた。

4.4.2 各地点の同族体組成による類型化

クラスター分析とは、多数のデータがある場合に、類似するデータをグループ分けすることによって、全体の傾向をつかみやすくする統計的手法である。前節で地点によって同族体組成に特徴があることが明らかになったので、同族体組成比を用いてクラスター分析を行う。なお、クラスター分析において、距離はユークリッド距離、クラスターの連結の連結法はウォード法を用いた。図 4.26 に各地点別の海水およびムラサキイガイの同族体組成比の平均値を示す。また、海水およびムラサキイガイ樹形図をそれぞれ図 4.27 および図 4.28 に示す。図 4.27 および図 4.28 には、4 つおよび 3 つの高次のグループに区分される位置に破線を記した。

まず、海水の樹形図についてみると、岡山、徳島、宇和島の 3 地点で形成されるグループが高塩素型、倉敷、徳山、福山、呉、広島、高松の 6 地点で形成されるグループが中間型、上関、新居浜、南港の 3 地点で形成されるグループが低塩素型と言える。また、松山は単独でグループを形成しているおり、 T_3CB が他の地点よりも多く約 60%を占めるという特徴が見られた。

次に、ムラサキイガイについては、各グループに属する地点は海水の場合と同じグループに属する傾向が見られるが、同族体組成が地点毎にそれぞれ特徴あるパターンを示すため、より細かなグループに分かれていた。大きくは、広島、南港で形成される T_4CB が優先する同族体であるグループ、上関、宇和島、徳島の H_6CB および H_7CB で約 80%を占める高塩素型のグループおよび、その他で形成される中間型のグループの 3 つに分類することができる。中間型のグループは、さらに、徳山および新居浜の P_5CB が少ないグループ、福山および松山は H_7CB の多いグループなどに細分化できる。

表 4.4 に各地点の海水およびムラサキイガイの属するグループをまとめて示す。このように同族体組成データをクラスター分析することによって、調査地点の分類が可能であるが、本研究のように環境中の化学物質の測定をする場合にも、このような統計的な分類が有効となる。PCB のような残留性および広範囲な環境汚染を引き起こす化学物質を測定する場合に、調査地点は広範囲にわたって細かな間隔で設定することが望ましいが、時間や費用などの面から限られた地点でしか測定できないのが普通であり、調査地点の選定や、

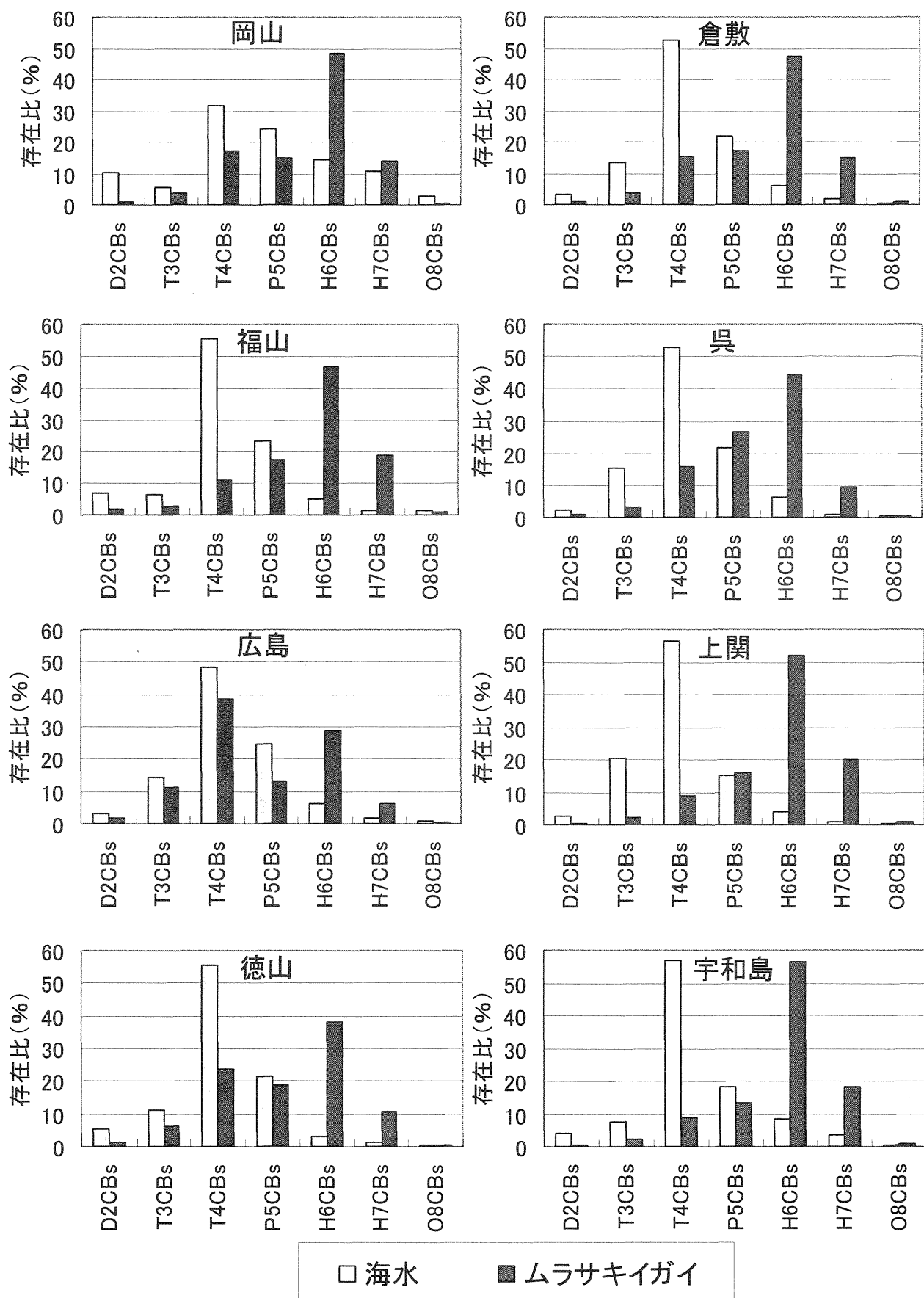


図 4.26 各地点の海水中およびムラサキイガイ中の同族体組成比(その 1)

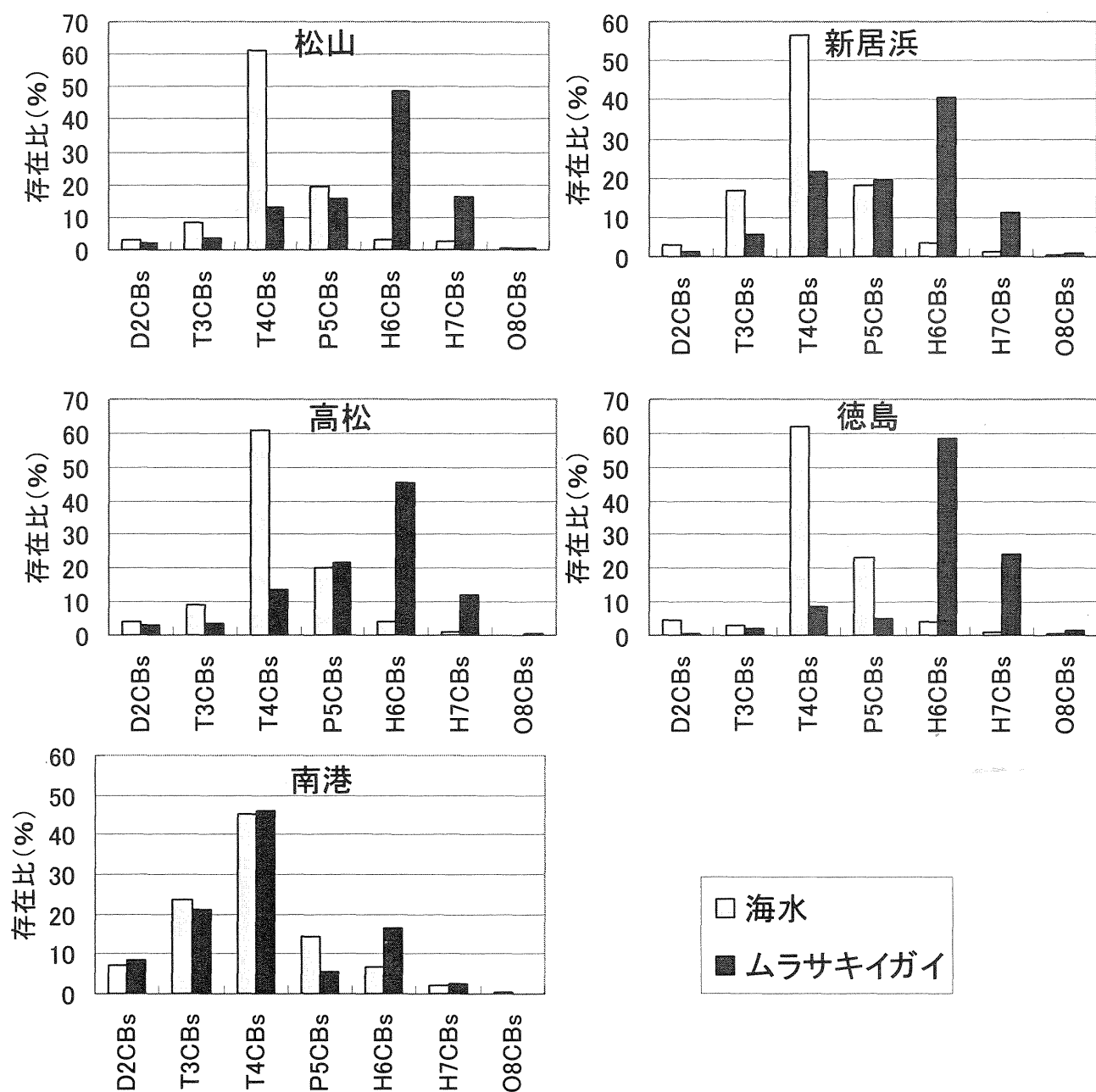


図 4.26 各地点の海水中およびムラサキガイ中の同族体組成比 (その 2)

測定したデータがどれだけの地域を代表しているかというような点が問題となることがある。このような場合に、得られたデータをクラスター分析にかけることで、類似する傾向を示す測定値点の組み合わせを知ることができる。もし、常に似たような測定値が得られることが分かっているならば、1 地点で代表させることが可能である。このような情報に基づいて、測定地点の変更を行うことで、より効果的なモニタリングを行うことができる。

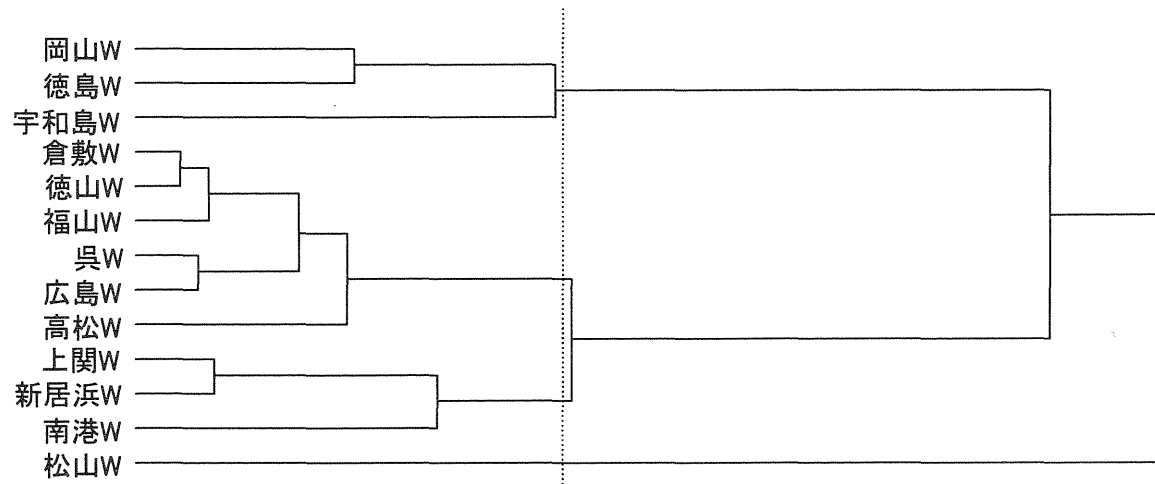


図 4.27 海水の樹形図

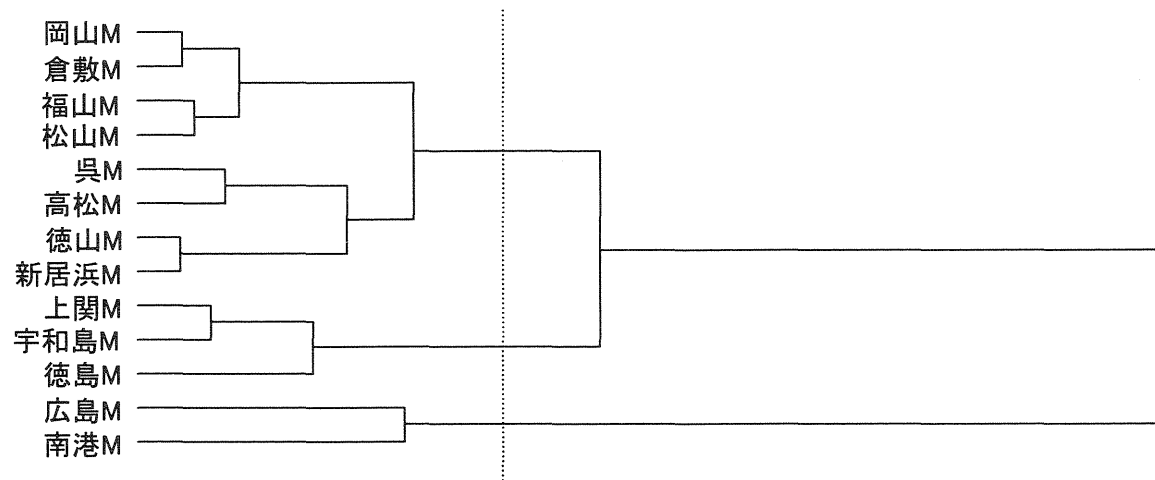


図 4.28 ムラサキイガイの樹形図

表 4.4 各地点の海水およびムラサキイガイの特徴

	海水	ムラサキイガイ
低塩素型	上関、新居浜、南港	広島、南港
高塩素型	岡山、宇和島、徳島	上関、宇和島、徳島
中間型	倉敷、福山、呉、広島、徳山、高松	岡山、倉敷、福山、松山、呉、高松、新居浜、上関

4.3.3 PCB の起源推定

主成分分析は、全節で述べた各地点での海水、ムラサキイガイおよび 2001 年の大阪湾および播磨灘での調査結果ならびに、PCB 製品のデータと環境省が行った平成 14 年度モニタリング調査から本研究の調査近辺の底質のデータ⁵³⁾を用いて行った。PCB 製品としては、日本で主に生産された KC-300、KC-400、KC-500、KC-600 の 4 つの製品を対象とした。底質はその近辺の海水と相互に影響し合っていると考えられるため、合わせて解析を行った。図 4.29 に解析に用いた底質についての調査地点を示す。なお、図 4.29 において、地点名の後に番号および記号を記したが、これは本研究の調査地点と対応する地点の図 4.1 に記した番号および記号に相当する。各データは、各同族体の総 PCB に占める割合(%)に変換し、分散共分散行列から固有値、固有ベクトル、主成分得点を求めた。これは、各地点の濃度レベルにより生じる差の影響をなくし、分布のみに注目するためであり、また、割合

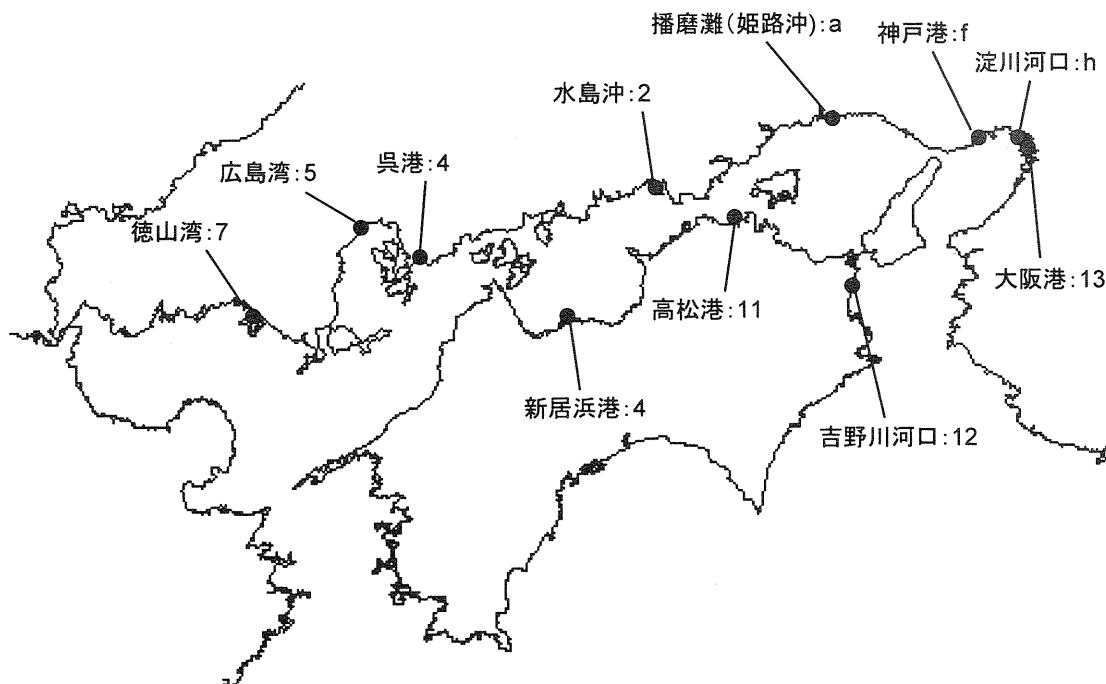


図 4.28 底質採取地点⁵³⁾

で表現することで単位の異なる各媒体中での PCB を同じ次元で評価できる。

以上のデータを用いて主成分分析を行った結果の抽出された各成分の固有値および寄与率を図 4.30 に示す。固有値の大きな成分が 2 つ抽出され、第 1 主成分の寄与率は 65.1 %、第 2 主成分の寄与率は 23.6 %であり、第 2 主成分までの累積寄与率が 88.7 %と 9 割近い情報を表しているという結果が得られた。従って、以下の考察には第 2 主成分までを用いることとした。また、第 1 主成分および第 2 主成分の固有ベクトル値を図 4.31 に示す。第 1 主成分は、D₂CB、T₃CB、T₄CB など T₃CB をピークとした正の値であり、それ以降では H₆CB をピークとした負の値をとっていることから、PCB 同族体分布が低塩素、高塩素の

どちらの同族体を多く含むかを表す指標としてとらえることができる。第2主成分は、T₄CB、P₅CBで絶対値の大きな正の値をとり、他では絶対値が小さな値であることから、塩素数が

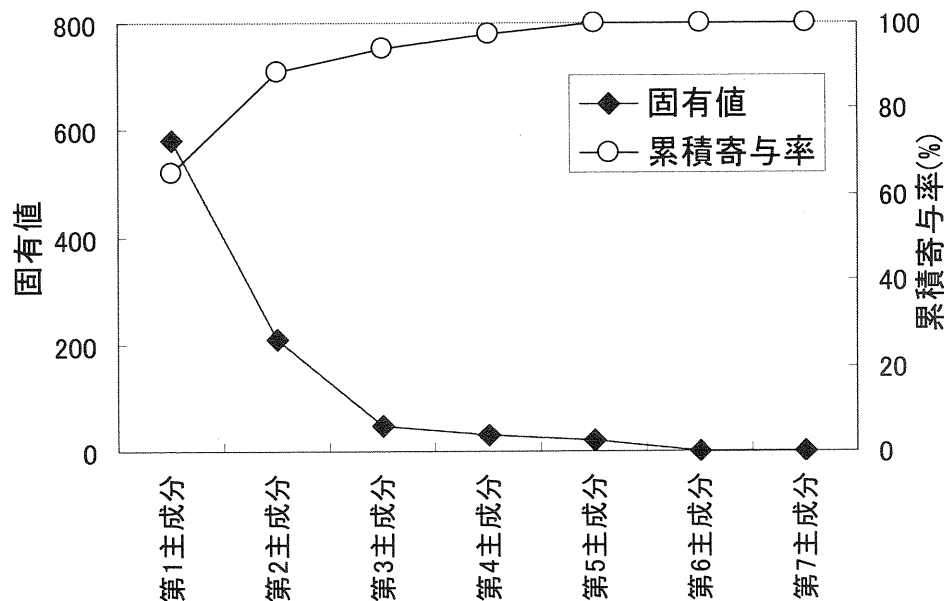


図 4.30 各主成分の固有値および累積寄与率

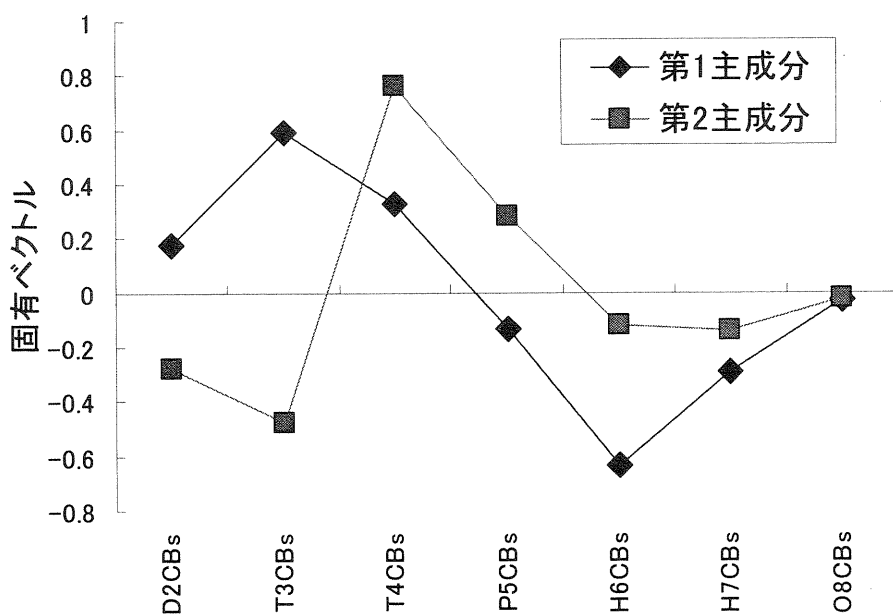


図 4.31 第1および第2主成分の固有ベクトル値

中程度の同族体を多く含むかどうかを表す指標としてとらえた。このような結果は、2001年のデータのみの結果とほぼ一致するものであり、この手法が瀬戸内海広域に範囲を拡張しても適用できることを示している。

図 4.32 に海水、ムラサキイガイ、PCB 製品、底質についての第1主成分および第2主成分の主成分得点を示す。なお、図中において、ラベル名のアルファベットについては W は海水、M はムラサキイガイ、S は底質を表し、その後の数字および小文字のアルファベッ

トは図 4.1 の調査地点番号に相当する。主成分分析を行うことによって、海水はグループ 1~2 の 2 つ、ムラサキイガイはグループ 3~5 の 3 つの集合に分類できることが分かる。

海水については、ほとんどの試料の第 1 主成分得点が正の値をとり、低塩素同族体が中心であり、KC-300 と KC-400 を中心とした分布をしている。グループ 1 およびグループ 2 はそれぞれ KC-400 および KC-300 と近い組成を持つ集合であり、海水試料のほとんどがどちらかに属しており、分布が 2 極化していると言える。グループ 1 は 2004 年のデータ、グループ 2 は 2001 年のデータで形成されているのが分かる。

一方、ムラサキイガイは第 1 主成分得点が広く散らばっており、高塩素中心のものから低塩素中心のものまで存在している。グループ 3、グループ 4 およびグループ 5 はそれぞれ高塩素化体を中心とする集合、低塩素化体を中心とする集合、それらの中間に位置する集合と考えることができる。グループ 3 では、北淡以外は全て 2004 年の調査地点で形成されているのに対して、グループ 4 およびグループ 5 は 2001 年のデータが中心である。

これらのことから、瀬戸内海の海水における PCB 汚染は KC-300 や KC-400 の影響を受けたものであるが、中でも大阪湾および播磨灘は KC-300 などの低塩素化 PCB の影響を比較的強く受けた海域であり、ムラサキイガイ中の PCB もそれを反映するものであると言える。特に、ポートアイランド、武庫川、淀川、泉大津は（図中 W-f、W-g、W-h、W-i）は KC-300 の近くに位置し、これらの地点のムラサキイガイも KC-300 と KC-400 の中間に位置し低塩素が中心であるのが分かる。また、南港（図中 W-13）は KC-400 とごく近い組成であり、ムラサキイガイもそれをよく表している。KC-300 は複写紙やコンデンサに、KC-400 は熱媒体として主に使用されたものであり、またこれらの調査地点では、上関を除

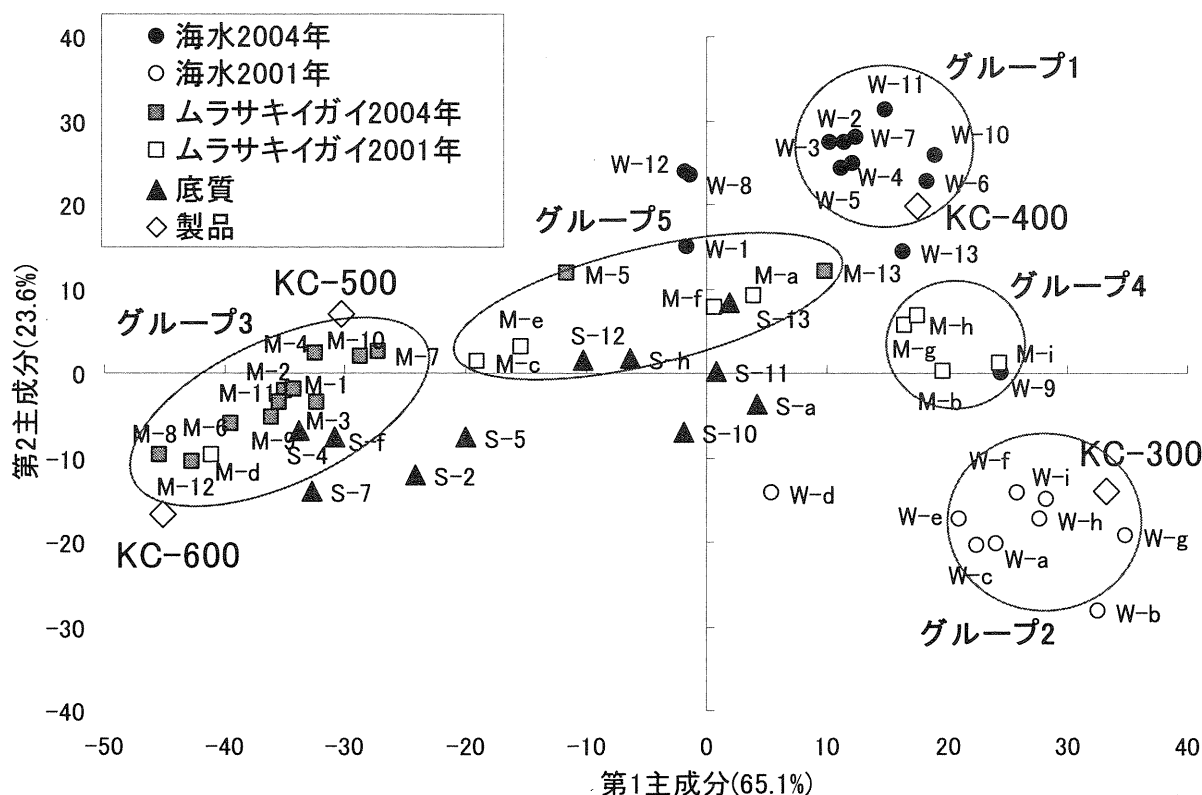


図 4.32 第 1 および第 2 主成分得点の分布

いて調査地点付近に工場が立ち並ぶ工業地帯であるという共通点がある。従って、過去に工場で使用されたコンデンサや熱媒体として使用された PCB による汚染の影響であると考えられる。

また、グループ 3 に属する地点のムラサキイガイに高塩素化 PCB が多く含まれる理由として、主に船底や橋脚などの塗料として使用された KC-500 や KC-600 の影響が強く出ていると考えられる。2004 年の調査地点のほとんどが、高塩素の多いグループ 3 に属するのは、瀬戸内海における小型漁船の港が多く存在する地域であることから、船底塗料由来の高塩素成分を多く含む PCB 製品が使用されたことに起因すると考えられる。宇和島および徳島では、特に高塩素の割合が高く、KC-600 と似た組成であることが分かるが、海水も他の地点に比べて高塩素側に位置する結果となっている。

海水からムラサキイガイへの濃縮過程に着目すると、海水からムラサキイガイへの PCB 移行過程において、第 1 主成分は全て減少しており、PCB 分布が低塩素中心から高塩素中心へと移行しているのが表現されている。第 2 主成分については絶対値が小さくなっている。第 1 主成分と合わせて評価すると、低塩素化 PCB は代謝や分解などの作用により体外へ排出されるが、高塩素化 PCB は体内に摂取されると残留しやすく、体内で濃縮されるために PCB 分布が高塩素化 PCB へ移行するためであると考えられる。また、大阪湾および播磨灘のように海水中に T_2CB や T_3CB の割合の多いような地域は、 T_4CB や P_5CB の割合が増加し、また、それ以外の地域のようにもともと海水中の高塩素化 PCB の割合が多い地域は濃縮によってさらに高塩素化 PCB の割合が増すことを示している。これらの結果はムラサキイガイが高塩素化 PCB をよく濃縮することを表している。

底質についても、ムラサキイガイ同様に高塩素中心のものが多く、分布がばらついていると言える。また、底質とその採取地点に対応するムラサキイガイおよび海水を比較すると、海水、底質、ムラサキイガイの順に同族体分布が高塩素へ移行する傾向がある。ムラサキイガイへの PCB の取り込みが底質を直接介してではなく、海水経由であり、海水中の PCB は主に過去に蓄積した PCB が底質から溶出することによるという報告⁵⁴⁾とも一致する。底質中の PCB は海水へと溶出および吸着を繰り返し平衡に達していると考えられるため、比較的水溶性のある低塩素化体は海水中に溶け出すために海水中の PCB には低塩素化体の割合が多くなり、また、溶出した PCB のうち疎水性が高い高塩素化体は、無機性の底質よりもムラサキイガイの脂肪の方が移行しやすいため、底質よりもムラサキイガイ中の高塩素化体の割合が多くなるものと考えられる。また、地域による同族体分布の特徴性であるが、海水中には難水溶性である高塩素化体はほとんど存在せず、低塩素化体が主な組成をなし、潮流などによる拡散混合による影響を受けやすいことから海水中での地域の特徴性は小さいが、底質は汚染時の水質がそのまま維持される傾向が強く、地域の特徴性を示す。以上のように、ムラサキイガイは海水と底質の両方の特徴を表しているとも考える。海洋環境の中では底質がたまり場となる。PCB の挙動を把握するには、海水中だけではなく底質中の濃度も合わせて評価する必要があるが、ムラサキイガイを用いることで両者を代表する指標となりうると判断する。

以上のことから、大阪湾および播磨灘が低塩素化体の影響が多いのに比べて、それ以外

の海域では高塩素化体の影響が強いことが明らかになった。また、大阪湾および播磨灘に比べて、本研究での調査地点では各調査地点の PCB 組成が比較的均質であることが示された。この理由として、本海域では類似の PCB 発生起源による暴露を受けたこと、また瀬戸内海は潮汐の差が比較的大きくさらに幅の狭い海峡が多いため、潮の干満に応じて渦潮が見られるほど潮流の速い海峡が各所に点在することから、巻き上げによる底質粒子の移動拡散性が高くなり、PCB 組成の地理的分布が比較的均一になりやすいものと考えられる。

ここで、海水とムラサキイガイのデータに対して別々に主成分分析を行った場合について考察を行った。海水と PCB 製品のデータのみおよびムラサキイガイと PCB 製品のみのデータについて同様に主成分分析を行ったところ、同様に固有値の大きな 2 つの主成分が抽出された。図 4.33 および図 4.34 にそれぞれの場合の各主成分得点を示す。この 2 つの図と図 4.32 を比較すると、海水についてはほとんど変化がなく各試料がお互いの近辺に密集している。ムラサキイガイに関しては、個別に解析した場合の方が KC-500 と KC-600 の位置が離れどちらによる影響かが評価しやすくなっている。しかし、全体的に見ると海水およびムラサキイガイを分けて解析した場合も、合わせて解析した場合もほぼ同様の結果が得られており、その地点における海水からムラサキイガイへの濃縮を評価できるという点からも、海水とムラサキイガイを合わせて解析してもよいと判断できる。ただし、各試料が互いに近い性質を持つ場合には、海水とムラサキイガイを分けて解析を行うことで、より効果的な評価ができる可能性が示された。

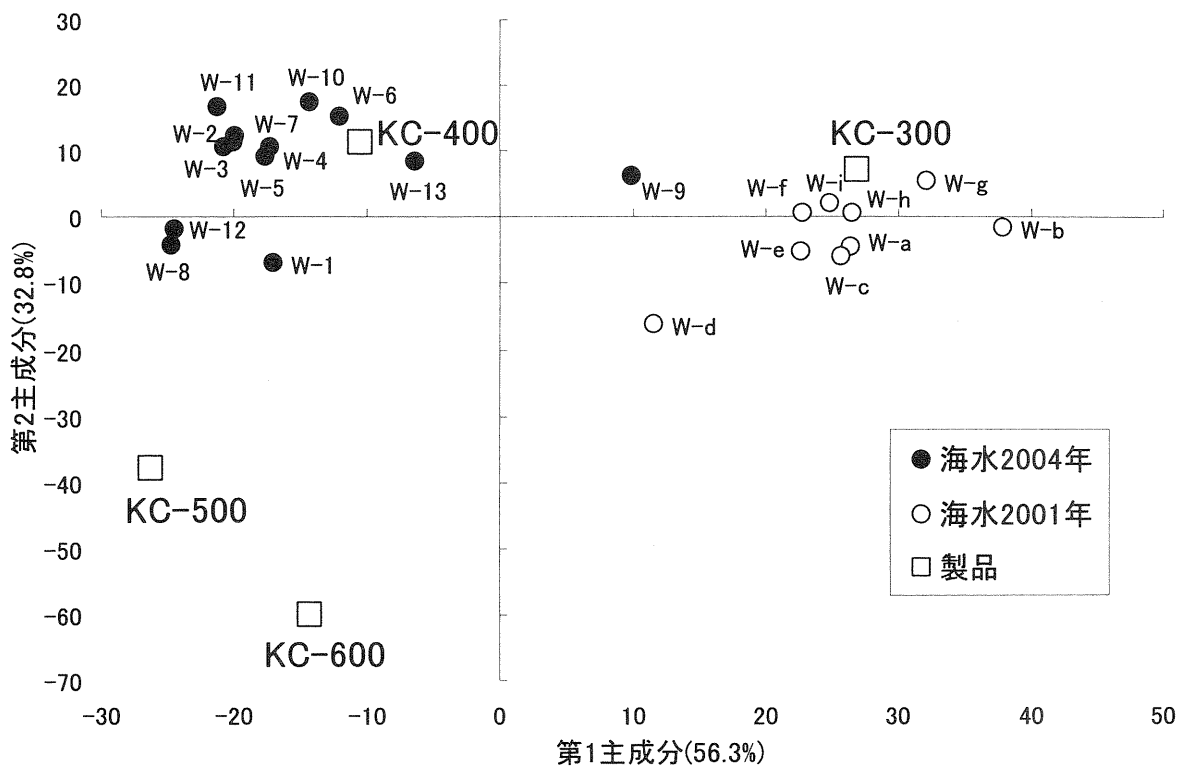


図 4.33 海水と製品データの場合の第 1 および第 2 主成分得点の分布

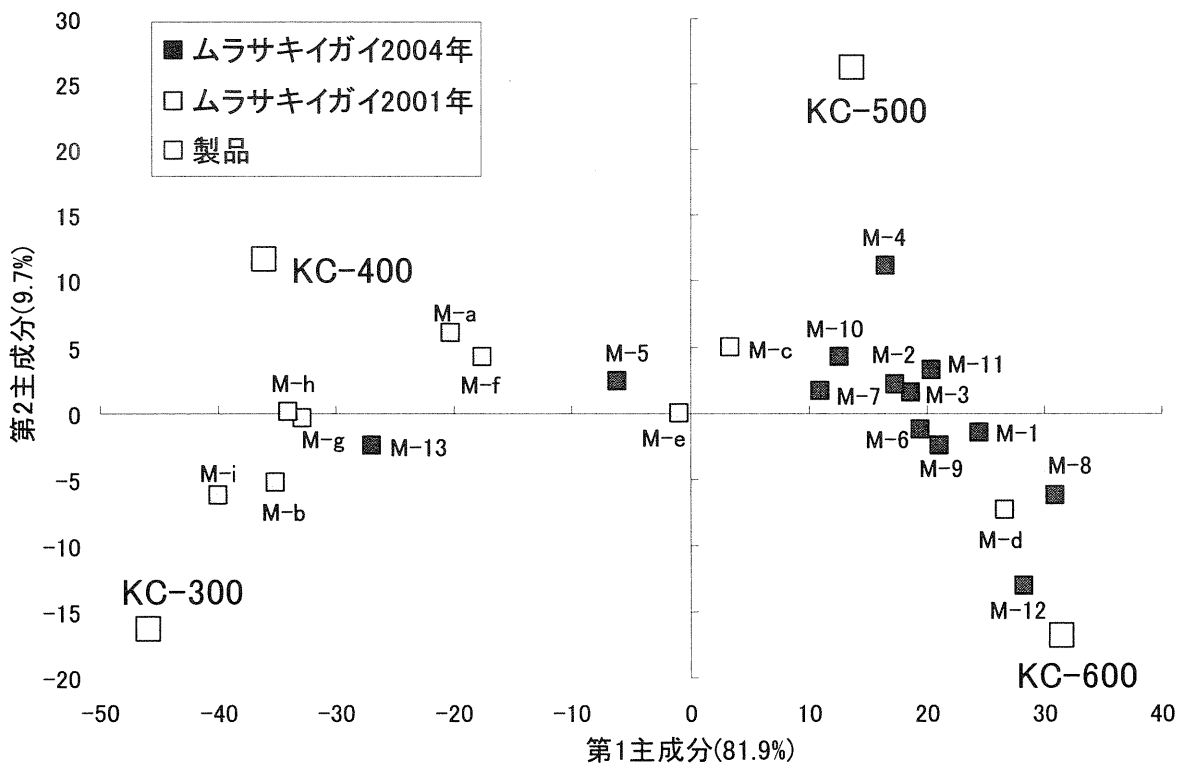


図 4.34 ムラサキガイと製品の場合の第 1 および第 2 主成分得点の分布

4.4.4 PCB 異性体分布

同族体組成を用いて各地点の特徴を大まかに把握することができるが、さらに詳しく異性体レベルの考察を行う。PCB 異性体組成の地理的特徴を調べるために、海水およびムラサキイガイ試料について総濃度に占める各異性体の割合を計算し、主成分分析を行った。解析に用いたのは、2004 年および 2001 年の海水およびムラサキイガイのデータならびに PCB 製品のデータである。なお、対象とした異性体は、簡略化のために文献^{55, 56)}や本研究での測定結果から製品や環境中で主要と考えられる異性体を 16 つ選定し指標異性体として代表させた。選定した異性体は#8(2,4')、#18(2,2',5)、#28(2,4,4')、#31(2,4',5)、#44(2,2',3,5')、#52(2,2',5,5')、#70(2,3',4',5)、#101(2,2',4,5,5')、#110(2,3,3',4',6)、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、#149(2,2',3,4',5,6)、#153(2,2',4,4',5,5')、#180(2,2',3,4,4',5,5')、#194(2,2',3,3',4,4',5,5')の 16 異性体である。

以上のデータを主成分分析したところ、固有値の大きな 2 つの主成分が抽出された。各主成分の固有値および累積寄与率を図 4.35 に示す。第 1 主成分、第 2 主成分の寄与率はそれぞれ、71.4 %および 14.4 %であり、累積寄与率は第 2 主成分までで 85.8 %となった。従って、この 2 つの主成分で基の情報を良好に表現していると判断し、第 2 主成分を用いることとした。

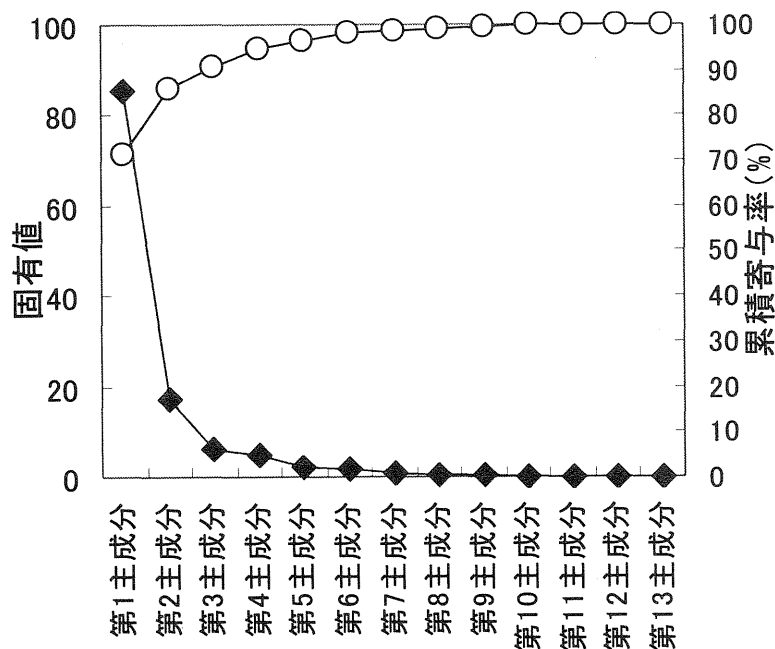


図 4.35 各主成分の固有値および累積寄与率

各試料および製品の主成分得点のグラフを図 4.36 に示す。主成分分析を行うことで、各試料を 3 つのグループに分類することが可能であった。以下にそれぞれのグループの特徴と属している要素について考察する。

グループ 1 は、KC-400 に近い組成を持つ集団であり、2004 年の海水で形成されている。このうち、南港 (W-13) は特に KC-400 の近くに位置しており、南港の海水は KC-400 に

よる汚染の影響を強く受けていると言える。また、岡山、宇和島、徳島はグループ 1 から少し離れたところにあり、KC-500 側に寄っている。従って、この 3 地点は、KC-400 と KC-500 の影響が強い地点であると判断できる。

グループ 2 は、KC-300 に近い組成を持つ集団であり、大半が 2001 年の海水で構成されているが、松山の海水ならびに加古川、武庫川、淀川のムラサキイガイも含まれている。加古川、武庫川、淀川の 3 地点については海水の第 1 主成分得点が最も高い 3 地点であり、汚染のほとんどが KC-300 に含まれる低塩素化体によるものであったと考えられ、ムラサキイガイもそれを反映していると判断できる。

グループ 3 については、KC-600 と近い組成を持つ集団と言えるが、そのほとんどが KC-600 よりも第 1 主成分得点が小さくなっている。これは、この集団が全てムラサキイガイ試料であるため、KC-600 の影響を強く受けたが、生物濃縮によってさらに高塩素側へと移行したためと考えられる。

南港、広島についてはグループに属さず、KC-600 以外の製品による影響を均等に受けた結果であると言える。これらの地域は、大都市に隣接しており工業・商業も特に盛んであるため過去に使用された PCB 製品も多様であったと考えられる。

また、異性体のデータを用いた場合においても、海水およびムラサキイガイを別々に分けて解析を行った。その結果、同族体データを用いた場合と同様に、ムラサキイガイのみで解析した場合は海水と合わせた場合よりも、わずかながら各試料のプロットがばらつき、各試料の特徴がより反映される傾向が見られたが、海水と合わせて解析した場合とほぼ同じ結果が得られており、海水との比較を行う場合などには合わせて解析してもよいものと判断した。

以上のように、特定の異性体を用いても起源推定が可能であり、同族体組成を用いた場合よりもグループ分けが明確にできるという結果が得られた。同族体組成を用いた解析では、起源を推定することが困難な場合などに、異性体組成を用いた解析を行うことでさらに有効な情報が得られる可能性が提示された。その際に全異性体レベルのデータを使用せずに、主要な異性体を指標異性体として用いることで情報を有効に代表させながら簡略化することも示された。その異性体としては、#8(2,4')、#18(2,2',5)、#28(2,4,4')、#31(2,4',5)、#44(2,2',3,5')、#52(2,2',5,5')、#70(2,3',4',5)、#101(2,2',4,5,5')、#110(2,3,3',4',6)、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、#149(2,2',3,4',5',6)、#153(2,2',4,4',5,5')、#180(2,2',3,4,4',5,5')、#194(2,2',3,3',4,4',5,5')の 16 異性体が候補として挙げられる。さらに燃焼による発生が由来である#126(3,3',4,4',5)、#169(3,3',4,4',5,5')などの Co-PCB を指標異性体として加え、焼却灰などのデータも同時に解析することで、焼却由来の汚染を推定することができるものと考えられる。

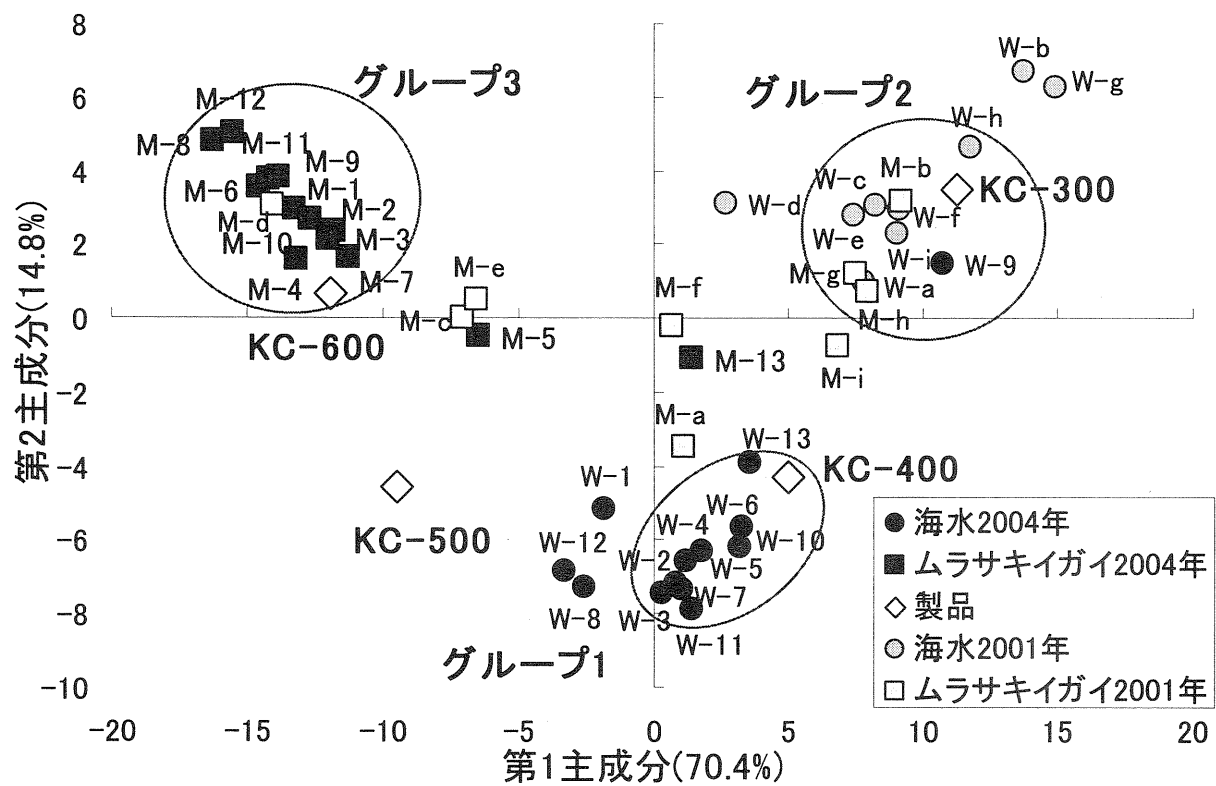


図 4.36 第 1 および第 2 主成分得点の分布

第5節 PCB のムラサキイガイへの濃縮特性

4.5.1 概説

生物モニタリングによる測定結果は、大きさや生理状態などの生物条件による影響を受けることが知られている。また、化学物質の性質も生物への濃縮に影響を与えることも述べた。生物モニタリングによって得られたデータを有効に活用するためには、指標生物の対象物質の濃縮・蓄積特性を理解することが必須である。本節では、生態特性および物理化学特性の観点から PCB のムラサキイガイへの濃縮特性に関する考察を行う。

4.5.2 生物条件からの濃縮特性への考察

生物モニタリングの測定結果を適切に評価する上では、生物種、採取場所、採取時期はもちろんのこと、その他大きさ、総重量、脂肪含量といった生物条件も考慮することが重要である。ムラサキイガイにおいては、成長過程での体内 PCB 濃度の変動は少なく、大きさすなわち殻長は考慮しなくてよいということが明らかにされている²⁹⁾。ここでは、疎水性化学物質の濃縮において重要とされる脂肪含量およびムラサキイガイの体内 PCB 濃度の個体差について主に考察を行う。表 4.5 に各地点および各時期のムラサキイガイ試料の検体数、含水率、脂肪含量、体内 PCB 濃度、殻長、湿重量、肥満度を示し、以下にそれぞ

表 4.5 ムラサキイガイ試料の各種条件

	調査地点	検体数 (匹)	含水率 (%)	脂肪含量 (%)	PCB濃度 (ng/g-wet)	殻長(cm) 平均±標準偏差	湿重量(g) 平均±標準偏差	肥満度(g/cm ³) 平均±標準偏差
夏季	岡山	15	79.5	2.4	46.9	4.8±0.5	4.67±1.34	0.15±0.03
	倉敷	15	84.6	1.5	5.2	5.8±0.4	3.76±0.83	0.10±0.02
	福山	15	82.3	1.8	9.4	5.1±0.4	4.08±0.96	0.14±0.02
	呉	15	81.3	1.8	8.3	5.4±0.4	4.07±1.26	0.11±0.02
	広島	15	73.0	2.7	20.5	5.5±0.5	4.92±1.31	0.13±0.03
	上関	15	81.8	1.7	3.1	5.2±0.3	4.13±0.19	0.12±0.02
	徳山	15	79.7	1.8	29.3	5.2±0.5	4.31±1.24	0.14±0.02
	宇和島	15	81.2	1.9	36.9	5.4±0.4	4.50±1.01	0.15±0.02
	松山	15	84.4	1.4	3.2	5.5±0.7	3.44±1.67	0.10±0.02
	新居浜	15	84.4	1.5	9.7	5.6±0.9	4.66±2.95	0.12±0.02
	高松	15	79.6	1.8	12.5	5.9±0.8	6.28±2.95	0.15±0.04
	徳島	15	83.2	1.6	11.9	5.3±0.4	3.93±1.10	0.14±0.03
秋季	岡山	15	80.8	2.9	60.8	5.3±0.5	5.30±1.31	0.15±0.02
	倉敷	15	82.4	2.1	13.1	5.5±0.5	4.45±1.37	0.12±0.03
	福山	15	84.1	2.6	30.4	5.6±0.7	5.39±1.39	0.14±0.03
	呉	15	85.9	2.2	15.1	5.1±0.2	3.93±1.19	0.13±0.03
	広島	15	84.4	1.8	12.2	5.5±0.5	5.86±1.68	0.14±0.03
	上関	15	79.6	2.0	12.3	5.3±0.3	4.98±0.85	0.14±0.02
	徳山	15	81.7	1.6	14.0	5.9±0.6	4.47±1.23	0.10±0.02
	宇和島	15	82.9	2.8	59.5	5.5±0.5	5.19±1.29	0.15±0.02
	松山	15	82.0	1.8	5.4	5.6±0.6	4.53±1.48	0.14±0.02
	新居浜	15	83.5	1.6	15.0	5.8±0.6	4.55±1.53	0.11±0.02
	高松	15	83.9	1.9	12.2	5.6±0.4	5.26±1.82	0.14±0.04
	徳島	15	82.7	3.0	55.8	5.6±0.5	6.23±1.38	0.17±0.02
南港	南港7	15	70.9	3.6	58.3	4.6±0.4	4.23±1.04	0.20±0.05
	南港8	15	75.3	4.3	65.0	4.7±0.4	4.73±1.13	0.22±0.04
	南港9	15	70.7	4.8	69.8	4.6±0.4	4.79±1.22	0.21±0.04
	南港10	15	75.6	3.7	56.3	4.7±0.4	4.52±1.13	0.19±0.03
	南港11	15	82.6	3.0	56.3	4.8±0.3	3.95±0.70	0.17±0.03

れについて考察する。

なお、肥満度とは、貝の大きさに対する軟体部の重量を表す指標であり、二枚貝に対して用いられる⁵⁷⁾。実際には、以下の式により算出した。

$$\text{肥満度}[\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{\text{軟体部の湿重量}[\text{g}]}{\text{殻長}[\text{cm}] \times \text{殻幅}[\text{cm}] \times \text{殻高}[\text{cm}]} \quad (4.1)$$

含水率については、70.7～84.4%の範囲にあり、平均 80.8%、標準偏差 4.0%と全地点でほぼ同様の値であった。脂肪含量については、1.4～4.8、平均 2.3%、標準偏差 2.3%であり、地点によって値が異なっている。特に、南港では全ての試料で 3%を超えており、南港で採取したムラサキイガイが、他の地点の同程度のサイズのものよりも脂肪を多く含んでいることがわかる。これは、その地点により水質や環境条件の差によって、ムラサキイガイの成長の仕方に違いが生じることを示している。図 4.37 に松山、新居浜、高松および南港で採取したムラサキイガイの殻長と軟体部の湿重量の関係を図示した。松山、新居浜、高松の3地点は、採取したムラサキイガイの殻長に比較的ばらつきが大きかった地点である。また、南港については、2003 年のデータも合わせて用いたが、これは 2004 年度の調査では採取しなかった小さなサイズのムラサキイガイのデータを補い、また 2004 年度の調査地点との比較対象とするためである。

このように、ムラサキイガイの軟体部の湿重量は殻長の約 3 乗を用いて近似できることがわかるが、これは、一般的な二枚貝の成長式⁵⁸⁾とも一致した。また、地点によって近似

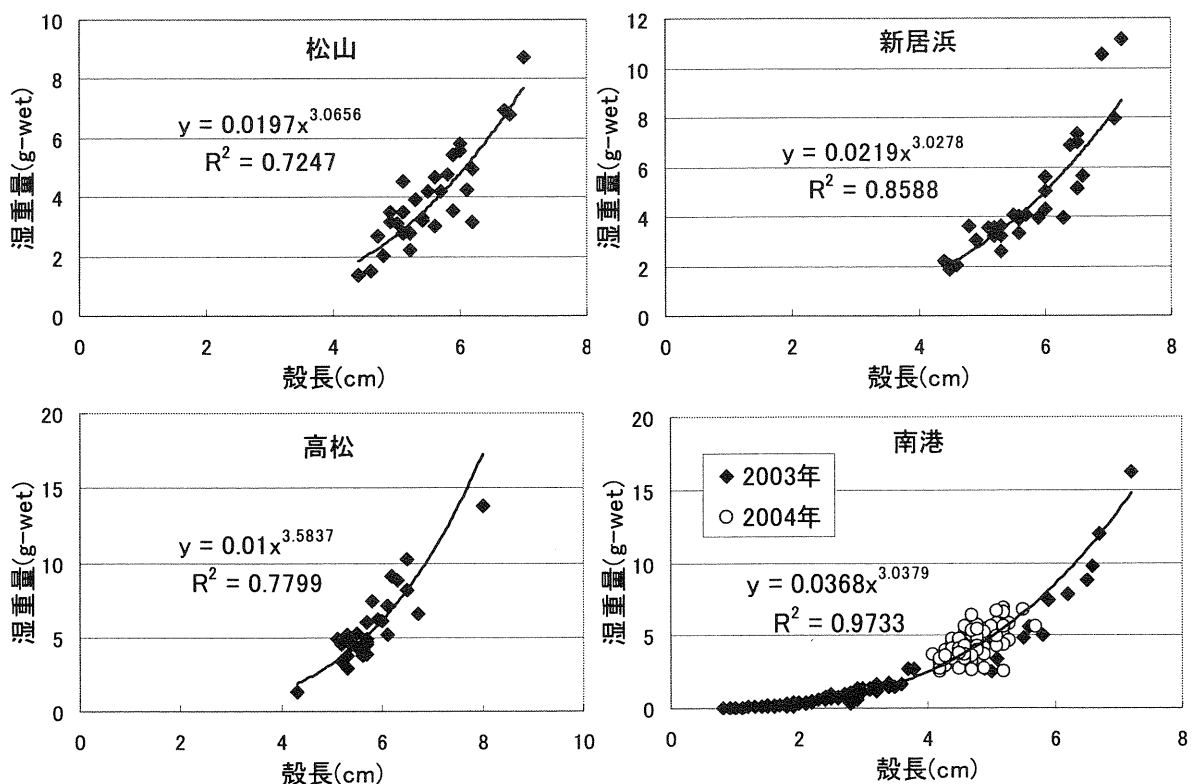


図 4.37 松山、新居浜、高松および南港で採取したムラサキイガイの殻長と湿重量の関係

式に若干の差があり、このことから地点によって成長の様子が異なることが明らかである。また、各近似式の傾きから、同サイズのムラサキイガイでは、南港におけるムラサキイガイは他の地点のものよりも軟体部の湿重量が重いことが分かる。

(1) 脂肪含量に関する考察

次に、ムラサキイガイの脂肪含量と体内 PCB 濃度の関係について詳しく考察する。図 4.38 に脂肪含量と海水からムラサキイガイへの濃縮係数の関係を示した。図より脂肪含量と濃縮係数との間に正の相関関係があるのがわかる。一般に、疎水性の化学物質の濃縮係数は脂肪含量に依存するとされているが、PCB のムラサキイガイへの濃縮についてもこの関係が成り立っていることが示された。また、決定係数が夏季で 0.7884、

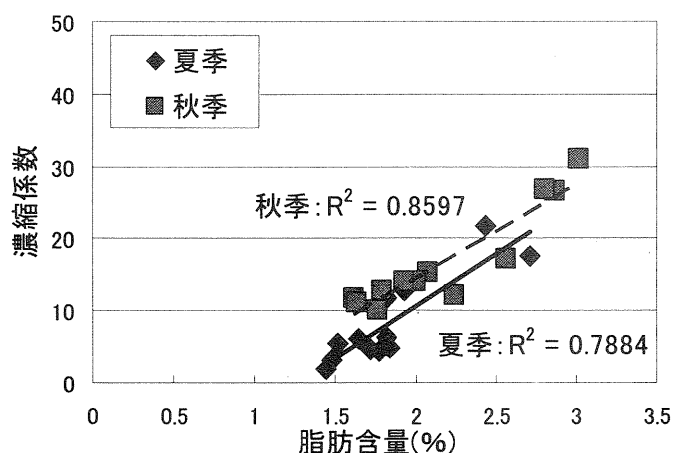


図 4.38 ムラサキイガイの脂肪含量と PCB 濃度

秋季で 0.8597 とかなり強い相関関係があるものの、必ずしもきれいに相関しているとは言えないが、これは脂肪含量以外の他の因子による影響を受けていると考えられる。

第 4 章第 3 節の図 4.11 において、ムラサキイガイ中の季節変動に関して、夏季より秋季の方が高濃度である地点が多く、特に、宇和島および徳島ではその傾向が顕著に見られると述べたが、これも脂肪含量により説明できる。図 4.39 に季節別の PCB 濃度と脂肪含量を示す。図のように秋季の方がほとんどの地点で脂肪含量が増加しており、それに伴い PCB 濃度が増加しているのが明らかである。また、広島、徳山におけるように夏季に秋季より

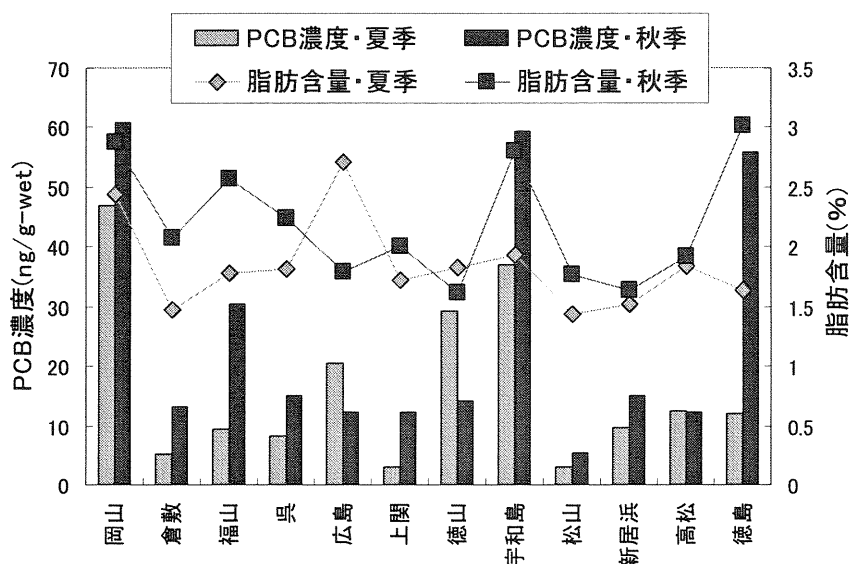


図 4.39 各調査地点および各時期におけるムラサキイガイの脂肪含量と PCB 濃度

脂肪含量が多い地点では、ムラサキイガイ中 PCB 濃度も夏季の方が秋季より高い値を示している。従って、本モニタリング手法を用いる場合、脂肪含量も合わせて測定し、評価することが重要であることが提示された。

上記のように、PCB 濃度測とともに脂肪含量の測定が重要であることは明らかであるが、それに伴い必要な試料量が増加し、手間と時間も多くなることとなる。そこで、簡易的に試料中の脂肪を表す指標としての肥満度の適用性について考察を行う。図 4.40 に脂肪含量と肥満度の関係を、また図 4.41 に肥満度と濃縮係数の関係を示す。脂肪含量と肥満度の間に決定係数が 0.8580 と良好な相関関係が見られる。また、脂肪含量と濃縮係数の関係よりは相関が低いものの、肥満度と濃縮係数の間にも正の相関関係が見られる。ここで、秋季サンプルについては、同地点の夏季のものよりもムラサキイガイの軟体部が痩せているものが多く見られた。これは、夏季の高水温、台風による濁流に起因する水質の悪化や表水層の塩分濃度の低下などの急激な環境変化によってムラサキイガイの健康状態が悪化したものと考えられる。分析に使用したムラサキイガイはできる限り健康な状態の個体を使用した。全体的に健康状態が良好ではない場合や、そのような個体が混入していた可能性がある。そこで、秋季サンプルをはずし夏季サンプルと南港のデータについて図 4.41 と同様にプロットしたものを図 4.42 に示す。秋季サンプルを除けば良好な相関関係が成り立っているのがわかる。これらより、肥満度と脂肪含量には強い正の相関関係があり、健康状態が良好であるムラサキイガイであれば、肥満度が脂肪含量を簡易的に代替する指標

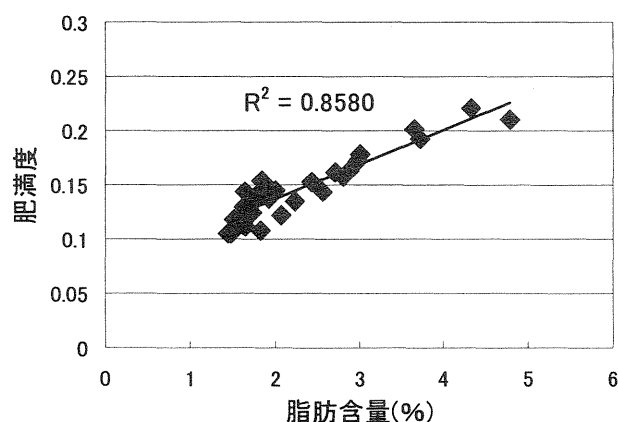


図 4.40 脂肪含量と肥満度の関係

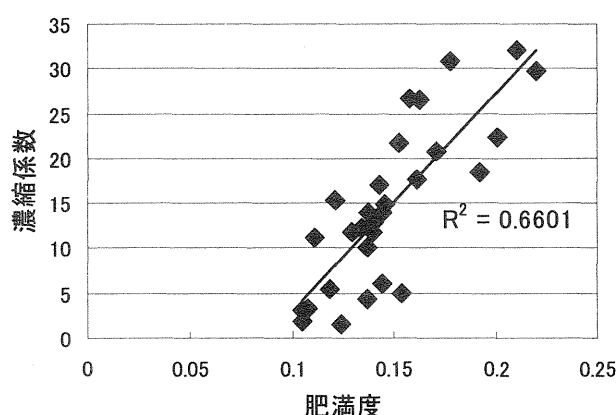


図 4.41 肥満度と濃縮係数の関係

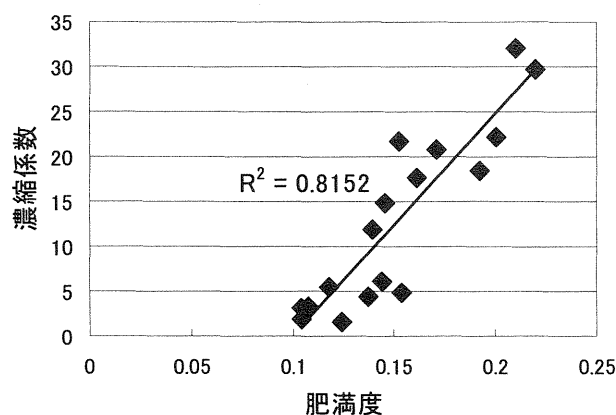


図 4.42 秋季サンプルを除いた肥満度と濃縮係数の関係

となりうるということが明らかになった。脂肪含量測定に必要な試料量が確保できないときなどには、有効な指標となると考えられる。

(2) ムラサキイガいの PCB 濃度の個体差に関する考察

次に、ムラサキイガいの PCB 濃度レベルの個体差に関する考察を行う。ムラサキイガいは、1 個体がそれほど大きくなく、最大サイズの殻長 7cm 程度のもので、軟体部の湿重量はせいぜい 20g-wet 程度である。そのため、多くの場合、生物モニタリングを行うにあたって複数の個体を合わせて測定する。本研究でも、PCB 分析用の試料は軟体部 20g としており、5cm 程度のムラサキイガいをを用いるならば、だいたい 4~6 匹の軟体部を使用することとなる。そこで、ムラサキイガいの PCB 含有濃度の個体差を把握するために、同地点、同時期に採取したムラサキイガイ 1 個体について PCB 濃度の測定を行った。試料は、2004 年 8 月 11 日に南港で採取したムラサキイガイを対象に、本研究で PCB 分析試料に用いることとした殻長 5cm 程度のムラサキイガイ 10 匹を用いた。表 4.6 に各試料の PCB 濃度、殻長、湿重量および肥満度を示した。なお、試料番号は PCB 濃度の低い試料から順に No.1 ~No.10 とした。また、図 4.43 に各試料の PCB 濃度を各同族体別に示し、図 4.44 に PCB 総濃度の累積頻度を示した。PCB 濃度は、47.7~64.4 ng/g-wet の範囲で検出され、平均 54.9ng/g-wet、標準偏差 5.0 ng/g-wet であり、総濃度に対して標準偏差は 1/10 以下と変動は少ないと考えられる。また、累積頻度での中央値も 54.6 ng/g-wet であり、ほぼ平均値と同じ値をとる結果となっている。さらに、各同族体についても各試料の差はほとんど見られない。従って、総濃度および各同族体の組成についても差は少ないと考えられる。

表 4.6 各試料の PCB 濃度、殻長、湿重量および肥満度

試料番号	PCB濃度 (ng/g-wet)	殻長(cm)	湿重(g)	肥満度 (g/cm ³)
No.1	47.7	4.9	5.08	0.19
No.2	49.0	5.0	5.22	0.20
No.3	51.1	4.8	4.69	0.19
No.4	53.5	4.9	5.73	0.20
No.5	54.4	4.9	4.59	0.21
No.6	54.8	5.0	5.55	0.21
No.7	56.7	4.8	4.86	0.20
No.8	57.8	4.8	3.84	0.21
No.9	59.7	4.8	4.45	0.21
No.10	64.4	4.9	5.95	0.23
平均	54.9	4.9	5.00	0.21
標準偏差	5.0	0.1	0.64	0.01

また、この分析に用いた試料は 5 g-wet であり、脂肪含量に必要な試料を確保できなかったために、肥満度による考察を行った。図 4.45 に各試料の PCB 濃度と肥満度の関係を、また図 4.46 に濃縮係数と肥満度の関係を示す。PCB 濃度の増加に伴い、肥満度も増加していることがわかる。また、暴露濃度が同じ個体について、決定係数が 0.8291 と濃縮係数と肥満度の間に強相関関係が得られた。従って、PCB 含有濃度、濃縮係数の個体差の主な原因は、体内の脂肪含量であると考えられる。

以上から、同地点および同時期に生息するムラサキイガいの PCB 含有濃度の個体差は、変動が少ないことが明らかになったが、ムラサキイガいの複数の個体を用いることにより試料が平均化され、さらに特異な個体の影響などを小さくできると判断できる。これもムラサキイガイが指標生物としてもつ利点である。

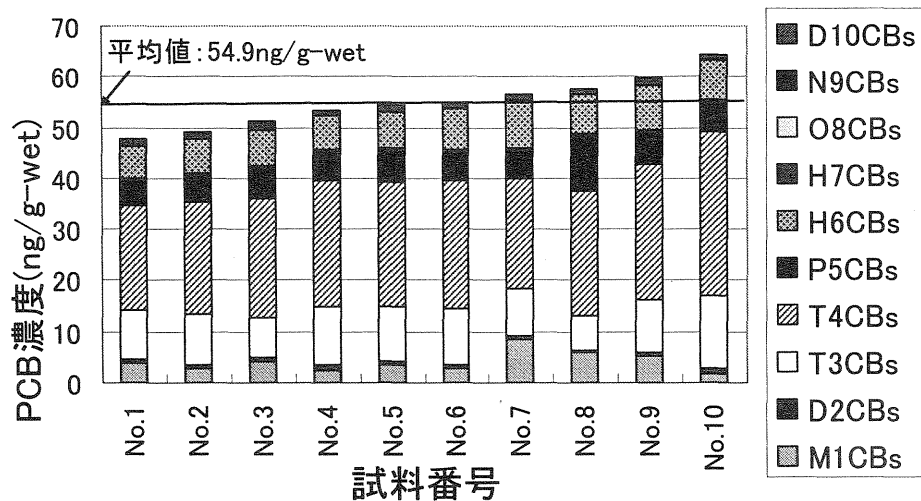


図 4.43 各試料の同族体別 PCB 濃度

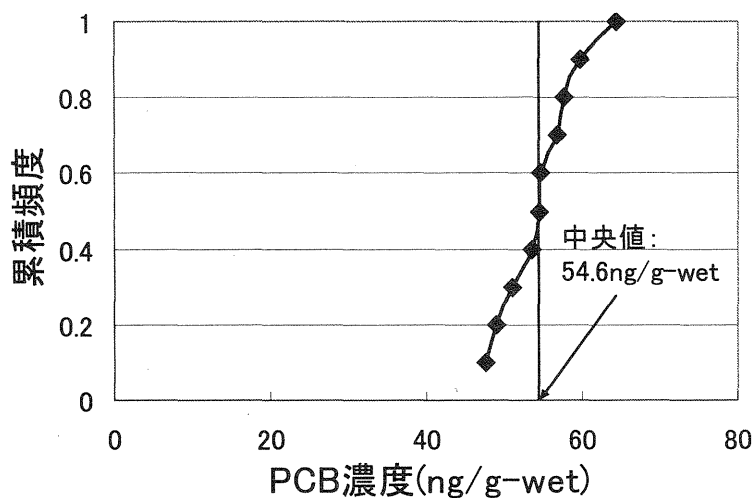


図 4.44 PCB 総濃度の累積頻度

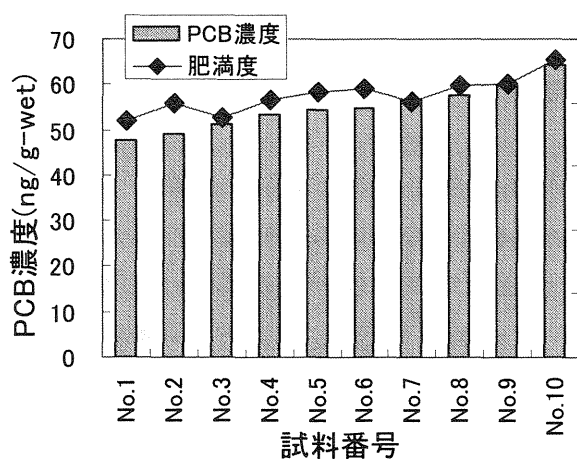


図 4.45 各試料の PCB 濃度と肥満度の関係

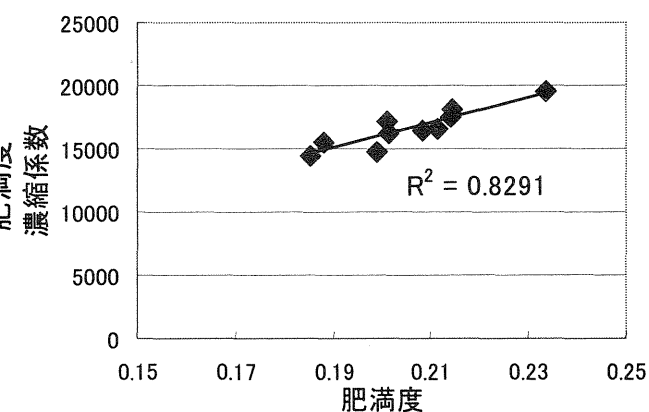


図 4.46 濃縮係数と肥満度の関係

4.5.3 物理化学特性からの濃縮特性への考察

(1) 塩素置換位置による考察

本章第3節より、PCBのムラサキイガイの濃縮過程において、同じ同族体に属する異性体よりも濃縮係数が小さくなっている異性体の存在が示された。このような特異的な性質を示す原因として、異性体の化学構造による影響が考えられる。そのため、各異性体の化学構造、すなわち塩素原子の置換位置と濃縮過程についてさらに詳しく考察を行う。

PCBは2つのベンゼン環が結合したビフェニル環の水素が塩素に置換した化合物であり、ひとつのベンゼン環において、塩素の置換パターンは置換塩素がないものから5ヶ所全てに置換したものまで20通りある。つまり、これらの20通りのパターンから同じパターンの組み合わせを許した上で、どちらも置換塩素なしの場合を除くと209種類の置換パターンが存在する。このようなPCBやダイオキシン類など、異性体が多く存在する化学物質の各異性体別の情報を化学構造と結びつけて視覚的に捕らえる表現法として、縦軸、横軸のそれぞれに置換塩素の位置をとり、それらの交点で異性体の構造を示す方法が提案されている⁵⁹⁾。本研究でも、この表現法により得られたデータをまとめた。表4.7に上記の視覚的表現法を用いた各異性体の置換塩素位置のパターンと異性体番号の対応を示す。

海水中およびムラサキイガイ中の各異性体濃度の全データの平均値をそれぞれ図4.47に図4.48に示す。海水中では、T₄CBが優先する同族体であり、T₄CBを中心とした低塩素化の異性体が多く存在しており、特に特異的な異性体は見られない。一方、ムラサキイガイ中では、H₆CBが優先する同族体であったが、中でも#138(2,2',3,4,4',5'), #146(2,2',3,4',5,5'), #153(2,2',4,4',5,5')などの濃度が周囲と比べて高くなっているのが分かる。その他H₆CBではないが、#99(2,2',4,4',5), #118(2,3',4,4',5), #180(2,2',3,4,4',5,5'), #183(2,2',3,4,4',5',6)なども周囲より高濃度になっている。これらの異性体は図中の斜線模様で記したものに相当する。これらの異性体は、少なくともどちらか一方のベンゼン環に2,4,5位の塩素置換の構造を持つという共通点を持っている。この2,4,5位塩素置換を持つ異性体の濃度を合計すると総濃度の約5割を占めており、特に両方のベンゼン環に2,4,5位塩素置換の構造を持

表 4.7 各異性体番号と塩素置換位置

	0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456
23456	#116	#142	#160	#166	#173	#181	#185	#186	#190	#192	#195	#198	#200	#203	#204	#205	#206	#207	#208	#209
2356	#65	#93	#112	#117	#134	#147	#151	#152	#163	#165	#177	#178	#179	#187	#188	#193	#199	#201	#202	
2346	#62	#88	#109	#115	#131	#139	#144	#145	#158	#161	#171	#175	#176	#183	#184	#191	#196	#197		
2345	#61	#86	#106	#114	#129	#137	#141	#143	#156	#159	#170	#172	#174	#180	#182	#189	#194			
345	#38	#76	#78	#81	#122	#123	#124	#125	#126	#127	#157	#162	#164	#167	#168	#169				
246	#30	#50	#69	#75	#98	#100	#103	#104	#119	#121	#140	#148	#150	#154	#155					
245	#29	#48	#67	#74	#97	#99	#101	#102	#118	#120	#138	#146	#149	#153						
236	#24	#45	#59	#64	#84	#91	#95	#96	#110	#113	#132	#135	#136							
235	#23	#43	#57	#63	#83	#90	#92	#94	#107	#111	#130	#133								
234	#21	#41	#55	#60	#82	#85	#87	#89	#105	#108	#128									
35	#14	#34	#36	#39	#58	#68	#72	#73	#79	#80										
34	#12	#33	#35	#37	#56	#66	#70	#71	#77											
26	#10	#19	#27	#32	#46	#51	#53	#54												
25	#9	#18	#26	#31	#44	#49	#52													
24	#7	#17	#25	#28	#42	#47														
23	#5	#16	#20	#22	#40															
4	#3	#8	#13	#15																
3	#2	#6	#11																	
2	#1	#4																		
0																				

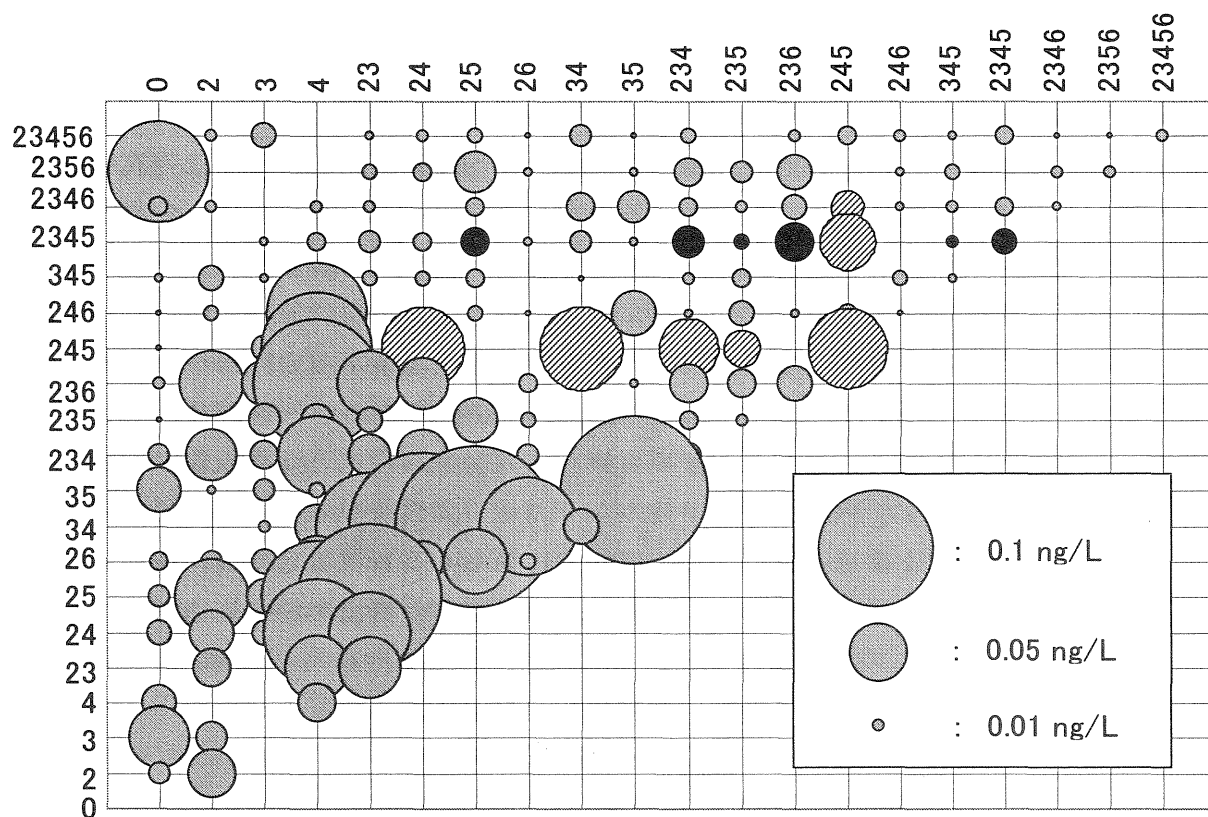


図 4.47 海水中 PCB の各異性体濃度と塩素置換位置

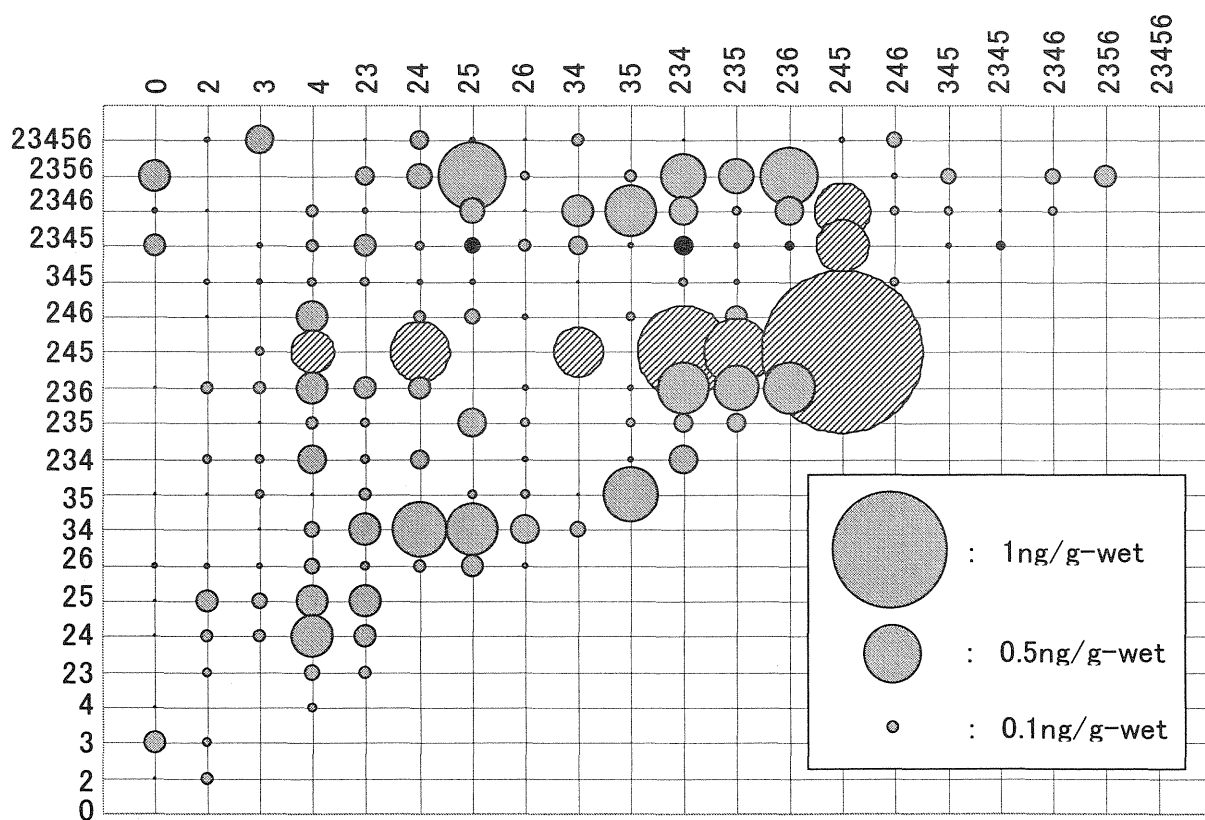


図 4.48 ムラサキガイ中 PCB の各異性体濃度と塩素置換位置

つ#153(2,2',4,4',5,5')がその3割近くを占めていた。このことから、2,4,5位置換の異性体はムラサキイガイに濃縮されやすいと判断できる。この理由の一つとして生体内での残留性の違いが挙げられる。PCBは難分解性であるものの、生体内で微量ながらも代謝されることが報告されている⁶⁰⁾。このような生体内での代謝については、連続した塩素置換のない領域の存在が必要⁵⁹⁾であり、2,4,5位に塩素置換しているとそのような領域がないために残留性が高くなるものと考えられる。この2,4,5位塩素置換の異性体は#101(2,2',4,5,5')、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、#149(2,2',3,4',5',6)、#153(2,2',4,4',5,5')など製品中にも多く含まれる異性体であり、PCBの環境動態を考える上で重要となる構造を持つ異性体であると考えられる。また、#118(2,3',4,4',5)はCo-PCBに分類される異性体であり、生物への毒性影響を考える上でも重要となる。

一方で、周囲の異性体と比べて濃縮係数の値が小さくなっていた#141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5)、#174(2,2',3,3',4,5,6')、#194(2,2',3,3',4,4',5,5')などの異性体は全て2,3,4,5位置換であり、さらに2,3,4,5位置換を持つ他の異性体についても、そのほとんどが、図4.16に示した海水中の存在比とムラサキイガイ中の存在比を比較すると存在比が減少していることが分かる。従って、2,3,4,5位置換の異性体は、ムラサキイガイ中に濃縮されにくいと判断できる。この理由については、上記の連続した塩素置換のない領域の存在がなく、代謝されにくいものと考えられることから、体内に取り込まれにくいことなどが考えられる。しかし、また、ムラサキイガイの軟体部を部位毎に分けてPCB濃度を測定したところ、鰓部でも#141(2,2',3,4,5,5')、#170(2,2',3,3',4,4',5)、#174(2,2',3,3',4,5,6')、#194(2,2',3,3',4,4',5,5')などの異性体の割合は低くなっていることを明らかにしている。これらのことから、ムラサキイガイへの濃縮性が小さい異性体は体内で代謝されるのではなく、体内に取り込まれる段階で阻害を受けるために濃縮されにくいものと考えられる。他の生物試料についても同様の考察を行い、取り込みや代謝について比較すれば、これらの異性体が濃縮されにくい原因についてのさらなる有効な検討が行えるものと考えられる。

(2) QSARの適用性に関する考察

次に、PCBとムラサキイガイにおける濃縮係数とlogKowの関係を表すQSAR式の適用について考察する。既に述べたように、QSAR式によってlogKowと濃縮係数が一次元式で関係付けられているが、logKowが6程度以上になると、その関係が成り立たないことが分かっている³⁵⁾。そこで、ここではPCBとムラサキイガイの場合のQSAR式の適用とその適用可能な範囲を把握することを目的とする。PCBのKow値は全ての異性体について分かっているわけではなく、特定の異性体についてしか求められていないのが現状である。PCBの全異性体についてKowを予測するQSAR式が提案されている⁶¹⁾が、このような予測式による計算値と実測値は必ずしも一致しているとは言えない。従って、本研究では「環境ホルモンデータベース（国立環境研究所）」⁶²⁾にKowの実測値が登録されている異性体について解析を行った。解析に用いた異性体の一覧を表4.8に示す。これらの異性体は、塩素置換位置からの考察から重要と考えられた異性体#99(2,2',4,4',5)、#101(2,2',4,5,5')、#153(2,2',4,4',5,5')、#180(2,2',3,4,4',5,5')は含まれ、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、

#146(2,2',3,4',5,5'), #183(2,2',3,4,4',5',6)は含まれていない。

図 4.48 に logKow と濃縮係数の対数 (logBCF) の関係を示す。logKow の値が 7.5 付近までは徐々に logBCF の値が増加し、それ以上では値が減少しているのが分かる。また、これまでの結果より、海水からムラサキイガイへの濃縮係数では H₆CB までは塩素数の増加とともに増加するが、H₇CB 以降は逆に減少することが分かっている。そこで、図 4.48 において M₁CB から H₆CB までの異性体と H₇CB より高塩素の 2 系列に分けたものを図 4.49 に示す。これによってそれぞれの系列における logKow と logBCF の関係が一次元式でよく近似できていると言える。従って、PCB とムラサキイガイの場合においては、logKow が 7.5 程度より小さい異性体については QSAR 式の適用が可能であると言える。図 4.49 において H₆CB までの系列では、その近似式は以下に示す式であった。

$$\log BCF = 0.6527 \times \log Kow - 0.3864 \quad (R^2=0.7952) \quad (4.2)$$

これと、魚類への濃縮において logBCF と logKow を関係付ける QSAR 式として一般的によく使用される (1.1) 式とを比較すると、傾きおよび切片ともに若干異なっているが、よく似た範囲の値をとっていると判断できる。従って、二枚貝であるムラサキイガイにおいても魚類と同様の QSAR 式による濃縮係数の予測が可能であると判断できる。また、logKow が 7.5 以上の系列でも以下の一次式で近似できる。

$$\log BCF = -1.0011 \times \log Kow + 12.357 \quad (R^2=0.9010) \quad (4.3)$$

従って、logKow が 7.5 より小さいか大きいかにによって 2 つの式を使い分けることによって全ての異性体について QSAR 式が適用できることが提示された。

次に、Kow と同様に分子量と濃縮係数の関係を調べた。図 4.51 に分子量と logBCF の関係を示す。H₆CB および H₇CB の分子量はそれぞれ 360.88 および 395.32 であり、H₆CB と H₇CB の間にムラサキイガイへの取り込みの制約の閾値があるものと考えられる。これより、PCB 以外の POPs のムラサキイガイへの濃縮性を考えるときの分子の大きさによる取り込み障害が起こる目安になると判断できる。

表 4.8 各異性体の logKow 値と分子量

異性体番号	構造	logKow	分子量	異性体番号	構造	logKow	分子量
#2	3	4.53	188.65	#85	2,2',3,4,4'	7.03	326.43
#4	2,2'	4.97	223.1	#99	2,2',4,4',5	7.02	326.43
#6	2,3'	5.20	223.1	#101	2,2',4,5,5'	7.00	326.43
#10	2,6	4.98	223.1	#105	2,3,3',4,4'	7.03	326.43
#14	3,5	5.20	223.1	#128	2,2',3,3',4,4'	7.32	360.88
#18	2,2',5	5.73	257.54	#136	2,2',3,3',6,6'	7.12	360.88
#22	2,3,4'	5.86	257.54	#137	2,2',3,4,4',5	7.67	360.88
#28	2,4,4'	5.73	257.54	#153	2,2',4,4',5,5'	7.66	360.88
#30	2,4,6	5.71	257.54	#155	2,2',4,4',6,6'	7.29	360.88
#40	2,2',3,3	5.80	291.99	#157	2,3,3',4,4',5'	7.67	360.88
#44	2,2',3,5'	6.38	291.99	#170	2,2',3,3',4,4',5	8.30	395.32
#47	2,2',4,4'	6.29	291.99	#180	2,2',3,4,4',5,5'	8.30	395.32
#52	2,2',5,5'	6.35	291.99	#185	2,2',3,4,5,5',6	8.29	395.32
#54	2,2',6,6'	5.94	291.99	#195	2,2',3,3',4,4',5,6	8.96	429.77
#61	2,3,4,5	6.41	291.99	#202	2,2',3,3',5,5',6,6'	7.73	429.77
#66	2,3',4,4'	6.38	291.99	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	9.60	464.21
#77	3,3',4,4'	6.63	291.99	#209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,	10.20	498.66

これらのことから、PCB のムラサキイガイへの濃縮係数と $\log K_{ow}$ の関係についても、QSAR 式の適用が可能であることが明らかになったが、分子の大きさによる阻害作用や置換塩素の位置に関する影響の項を考慮した式にはなっていない。しかし、分子の大きさによる取り込みの阻害作用に関しては、分子量の閾値および $\log K_{ow}$ 値の 7.5 との大小によって 2 つの式を使い分けることによって、対応できるものと考えられる。置換塩素の位置による影響に関しては、代謝に関するデータや取り込みまれにくい構造に関するデータを収集し、重回帰分析などの解析を行うことによって考慮しうると考えられる。このようなことから、さらに精度高い予測式が構築しうるものと判断できる。

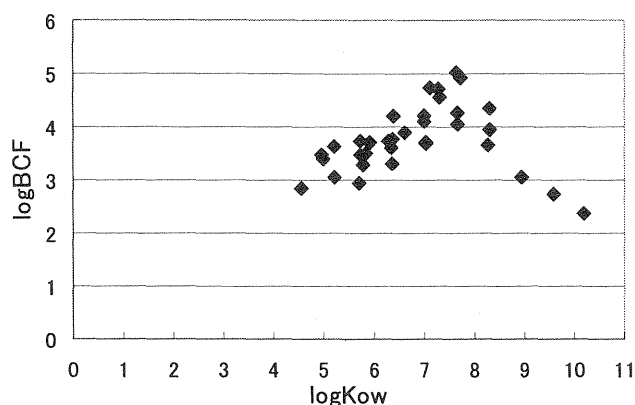


図 4.49 $\log K_{ow}$ と $\log BCF$ の関係 1

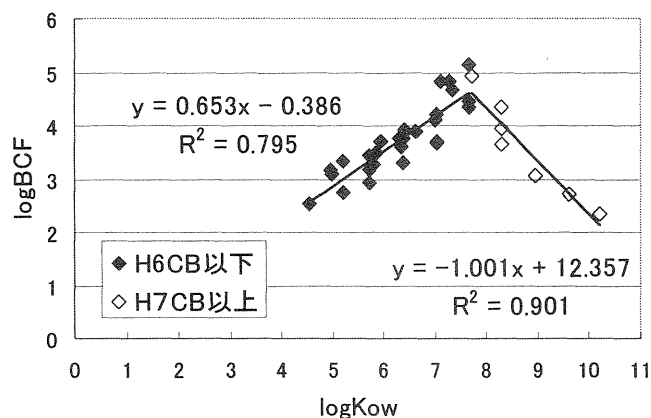


図 4.50 $\log K_{ow}$ と $\log BCF$ の関係 2

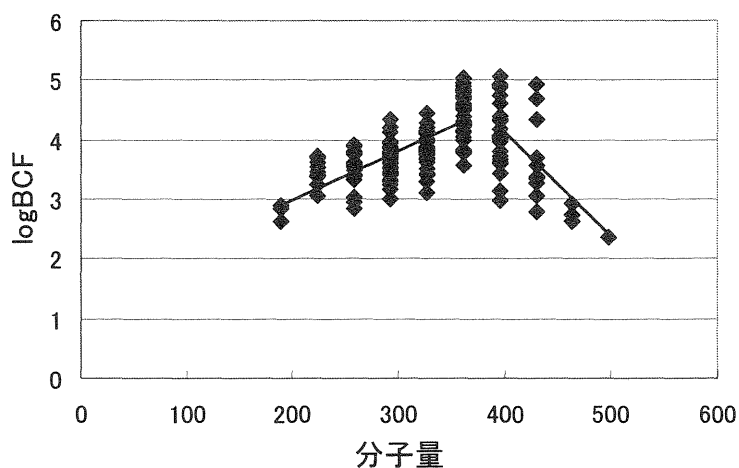


図 4.51 分子量と $\log BCF$ の関係

第 6 節 結語

本研究では、ムラサキイガイを指標生物とした生物モニタリング手法を用いて、瀬戸内海における PCB 濃度を調査し、瀬戸内海における PCB の分布特性と起源推定に関する考察を行った。また、PCB のムラサキイガイへの濃縮に関して、生物学的観点および物理化学的観点からの考察を行い、PCB ムラサキイガイの濃縮特性の把握を試みた。本研究で得られた結論は以下の通りである。

1) 本研究での調査地点において、海水中 PCB 濃度は、全ての地点で検出され $0.5 \sim 4.0$ ng/L (1.8 ± 0.6 ng/L) であった。中でも、岡山および大阪南港における濃度が比較的高く 3 ng/L 程度であった。ムラサキイガイ中の PCB 濃度についても、全ての地点で検出され、 $3.1 \sim 69.8$ ng/g-wet (24.0 ± 19.0 ng/g-wet) の範囲であった。また、海水濃度の高かった地点では他と比較して高濃度で検出されるなど、海水中の濃度レベルを反映するものであった。以上のことから、環境基準を上回る程ではないが、瀬戸内海において PCB が未だに広範囲に残留しており、瀬戸内海の中では、大阪湾および播磨灘が PCB 濃度の高い水域であることが分かった。

2) 瀬戸内海においては、海水中では T_4CB が 40~50% を占め、ムラサキイガイ中では H_6CB が 50% 近くを占めていた。ムラサキイガイ中での同族体組成は、海水中のそれより地点による特徴が反映されており、季節変動も小さいことが分かった。

3) 各地点の海水およびムラサキイガイ中の同族体組成のデータをクラスター分析にかけることによって、各地点の分類と特徴の把握が容易に行うことができた。その結果、海水については、上関、新居浜および南港が低塩素型、岡山、宇和島および徳島が高塩素型、その他の地点が中間型であり、ムラサキイガイについては、広島および南港が低塩素型、上関、宇和島および徳島が高塩素型、その他の地点が中間型に分類できた。

4) 各地点での海水中およびムラサキイガイ中の PCB 同族体、ならびに PCB 製品 (KC-300、400、500、600) のデータを用い、主成分分析により、PCB の起源推定を行った結果、海水はムラサキイガイに比較すると地点間の分布の差が小さい傾向にあり、分布が低塩素に集まっていることが分かる。このため海水から起源の推定を行うことは難しかった。一方、ムラサキイガイでは、比較的低塩素を多く含むものから高塩素を多く含むものまで存在しており、ムラサキイガイのデータを用いることで、海水のデータよりも詳しい起源推定が可能であった。

5) 瀬戸内海の海水は KC-300 および KC-400 の影響が強いと考えられるが、中でも大阪湾および播磨灘は KC-300 の影響を強く受けた地域であり、ムラサキイガイ中の PCB もそれを反映していることが明らかになった。一方、ムラサキイガイに関しては、大阪湾および播磨灘が低塩素化体の影響が多いのに比べて、それ以外の海域では塗料由来と考えられる KC-600 などの高塩素化体の影響が強いことが明らかになった。また、大阪湾および播磨灘に比べて、本研究での調査地点では各地点の PCB 組成が比較的均質であることが示された。これは、本海域では類似の PCB 発生起源による暴露を受けたこと、また瀬戸内海は潮汐の差が比較的大きく、かつ潮流の速い海峡が各所に点在することから、巻き上げによる底質粒子の移動拡散性が高くなり、PCB 組成の地理的分布が比較的均一になりやすいものと考え

えられる。

6) 環境中および製品中で主要な異性体に焦点を絞って主成分分析を行ったところ、同族体のデータを用いた場合と同様に起源推定に関する考察が可能であり、主要な異性体を指標とした起源推定の有効性が示された。

7) 海水からムラサキイガイへの濃縮係数は脂肪含量と正の相関関係があることが明らかになった。また、肥満度が脂肪含量の代替指標となりうることが明らかになった。

8) 同地点、同時期に採取したムラサキイガイの1個体あたりの個体差を測定した結果、ムラサキイガイのPCB濃度の個体差は小さく、考慮しなくてよいことが示された。

9) PCBの濃縮性について、各異性体の塩素置換位置に関する考察を行った結果、2,4,5位に塩素置換の構造を持つ異性体が高濃度で濃縮されていることが分かった。この2,4,5位塩素置換の異性体は#101(2,2',4,5,5')、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、#149(2,2',3,4',5',6)、#153(2,2',4,4',5,5')など製品中にも多く含まれる異性体が多くあり、PCBの環境動態を考える上で重要となる構造を持つ異性体と言える。また、特異的に濃縮係数が低くなっている異性体は2,3,4,5位塩素置換を持つという共通点があり、2,3,4,5位塩素置換の異性体はムラサキイガイ中に濃縮されにくいと判断できる。

10) ムラサキイガイのPCB濃縮について、logKowを用いた濃縮係数の予測に関するQSAR式への適用を検討したところ、logKowが7.5付近を境界として2つの一次式を使い分けることで、魚類と同様の形式でQSAR式が適用可能であることが提示された。

以上のことから、ムラサキイガイを用いた生物モニタリング手法の瀬戸内海における広範囲の適用が可能であり、PCB濃度レベルとPCB組成の把握できることが示された。また、測定データを用いて起源推定が可能であることが示された。さらに、生態学的観および物理化学的観点からの濃縮特性に関する考察を行った結果、本手法の有効性とその評価に関する知見が得られた。

第5章 結論

本研究では、ムラサキイガイを指標生物とした生物モニタリング手法を用いて、瀬戸内海における PCB 濃度を調査し、ムラサキイガイの成長過程における PCB 濃縮特性に関する考察を行い、海水中の PCB 濃度測定におけるムラサキイガイの指標生物としての有効性に関する検討を行った。また、得られたデータを解析することで、瀬戸内海における PCB の分布特性と起源推定に関する考察を行った。さらに、PCB のムラサキイガイへの濃縮に関して、生物学的観点および物理化学的観点からの考察を行い、PCB ムラサキイガイの濃縮特性の把握を試みた。本研究で得られた結論は以下の通りである。

まず、第2章では、PCB のムラサキイガイへの濃縮の経時的变化や貝の大きさによる変化を調査し、ムラサキイガイの成長過程での総 PCB、その同族体および異性体の濃縮特性を明らかにすることを試みた。

- 1) かごの中でムラサキイガイを成長させ、成長過程での濃縮特性を把握した結果、変動率（標準偏差/平均）は 0.37 であったこと、一回に種々の大きさの貝を採取した調査では変動率は 0.24 であったこと、また、季節的に成長にあわせて採取したムラサキイガイのデータでも、各々の箇所での変動率は、0.17~0.25 であったことから、ムラサキイガイの成長過程や貝殻の大きさによるムラサキイガイ中の総 PCB 濃度の変化は少ないことが明らかとなった。
- 2) 同族体別の濃縮係数で見ても、貝殻の大きさによる各同族体での変動率は、0.11~0.40 の間にあり、貝の大きさによる変化はほとんど無いといえる。
- 3) 海水中の溶存性、懸濁態およびムラサキイガイ中の PCB の同族体の各媒体での総 PCB に占める割合の分布では、総体的に同様の分布を示すが、溶存態（海水）で T_3CB の割合が他の2試料に比べて高く、ムラサキイガイ中では H_6CB の割合が他の2試料と比べて高くなる傾向が見られた。なお懸濁態の同族体分布は溶存態とムラサキイガイでのそれらの中間の形状を示した。
- 4) PCB の各異性体毎の媒体間での濃縮係数を検討すると、貝の成長過程による影響は少なく、また懸濁態の溶存態に対する濃縮係数では、 10^4 のオーダーから高塩素化になるにつれてなだらかに増加し 10^5 のオーダーとなり、これは PCB の有機炭素吸着定数(K_{oc})⁸⁾を計算した結果と一致し、懸濁物には PCB が吸着した形で存在していると考えられた。ムラサキイガイ中の海水（溶存態）に対する濃縮係数は H_7CB までは高塩素化につれて 10^3 のオーダーから 10^5 のオーダーまで徐々に高くなったが、 O_8CB になると今度は逆に減少する傾向を示し、 $10^4 \sim 10^3$ のオーダーまで低下し、 O_8CB の PCB はムラサキイガイには濃縮されにくいことが示された。また、 $\#141(2,2',3,4,5,5')$ 、 $\#170(2,2',3,3',4,4',5)$ 、 $\#174(2,2',3,3',4,5,6')$ の異性体は周りの同族体と比べ濃縮係数が 1/10 程度低いことも示された。ムラサキイガイ中の懸濁態に対する濃縮係数では、これはどの異性体も 1 近辺のところにあり、SS からムラサキイガイへは濃縮はほとんど見られないという結果であった。ただ、 O_8CB の PCB や $\#141(2,2',3,4,5,5')$ 、 $\#170(2,2',3,3',4,4',5)$ 、 $\#174(2,2',3,3',4,5,6')$ 、また、

M₁CB の #2(2)、#3(3)といった異性体が低い値を示した。

5) 以上の結果より、貝殻の大きさ（成長）による影響は考慮せずに評価しうるということが明らかとなったが、貝の採取の個数、前処理の容易さ、固体間の代表性の観点から、殻長が 4.0cm 前後のものを採取することが勧められる。一回で殻長 4.3cm 前後の複数の貝を採取した調査では、変動率は 0.10～0.15 であった。

次に、大阪湾および播磨灘の 10 地点より、季節的に海水とムラサキイガイを採取し、PCB のムラサキイガイ中の濃度と海水中の濃度との関係を、総 PCB 濃度、同族体分布および異性体分布も含め検討し、ムラサキイガイの指標生物としての評価を試みた。

1) 総 PCB の海水中の濃度 (ng/L) は、明石地先での 0.7 ± 0.4 から武庫川河口での 6.8 ± 5.0 の範囲にあり、全地点では 2.5 ± 3.1 であった。ムラサキイガイ中の濃度 (ng/g-wet) は、由良での 14.1 ± 3.6 から淀川河口での 145.3 ± 41.3 の範囲にあり、全地点では 51.3 ± 55.1 であった。

2) 総 PCB 濃度の海水からムラサキイガイへの総 PCB の濃縮係数は 20、000 程度である。

3) PCB の同族体分布については、海水中では T₃CB が高く 5 割前後であり、そして T₄CB、D₂CB、高塩素の順に小さくなり、また、ムラサキイガイ中では、T₃CB および T₄CB が高くこれらで 7 割前後であり、そして P₅CB、H₆CB、高塩素の順に小さくなり、また D₂CB が小さいという傾向などが示された。季節変化が少ないことも示された。

4) 各同族体の総 PCB に占める割合の分布については、調査地点の近辺で使われていた PCB 製品の影響を受け、工業地帯では低塩素化体の割合が高く、港湾地域では高塩素化体の割合が高くなるという傾向が見られた。また、海水では T₃CB の割合が大きい、ムラサキイガイでは T₄CB の割合が増えるなど、全体として高塩素化体の割合が増えることが示されている。

5) 各同族体毎の、海水からムラサキイガイへの濃縮係数は、H₆CB までは高塩素化体になるほど上昇し H₇CB からは低下する傾向を示すが、特に P₅CB、H₆CB および H₇CB では、平均±標準偏差で 70004 ± 44733 、 92506 ± 38915 および 55943 ± 42955 と非常に高い値であることが示されている。

6) 異性体の観点からは、D₂CB から H₆CB までは、海水とムラサキイガイでは同様の分布を示しており、ムラサキイガイは海水の異性体分布をほぼ反映している。しかしながら、H₇CB および O₈CB になると両者で大きく異なり、高塩素化 PCB についてはムラサキイガイへの取り込みに選択性のあることが示されている。特に、#141、#170 および #174 など濃縮係数が小さくなっている。

7) ムラサキイガイについて、鰓、筋肉、内臓、外套膜および足糸に分けて、それぞれの部位の PCB 濃度を測定した。その結果、部位別の総 PCB 含有濃度は、内臓部が最も高く 67ng/g-wet であり、また、鰓、筋肉、および外套膜の各部位はほぼ同じ値を示し、20～30ng/g-wet であった。最も濃度が低かった部位は足糸部で 9ng/g-wet であった。各部位の異性体分布では、足糸部では他と異なり吸着した形であると考えられた。他の部位はムラサ

キイガイ全体での分布と同様であった。

8) 以上の結果、ムラサキイガイ中の PCB は、総 PCB、同族体および異性体の観点からも水質レベルを良く反映し、さらに地点間での PCB の特性を表示していることが分かり、測定の容易さから、優れた生物指標として利用できることが明らかにされた。

また、第 4 章では、ムラサキイガイを指標生物とした生物モニタリング手法を用いて、瀬戸内海における PCB 濃度を調査し、本手法の瀬戸内海での適用性について考察するとともに、瀬戸内海における PCB 濃度および組成分布の把握を試みた。さらに、PCB のムラサキイガイへの濃縮に関して、生物学的観点および物理化学的観点からの考察を行い、PCB ムラサキイガイの濃縮特性の把握を試みた。

1) 本研究での調査地点において、海水中 PCB 濃度は、全ての地点で検出され $0.5 \sim 4.0$ ng/L (1.8 ± 0.6 ng/L) であった。中でも、岡山および大阪南港における濃度が比較的高く 3 ng/L 程度であった。ムラサキイガイ中の PCB 濃度についても、全ての地点で検出され、 $3.1 \sim 69.8$ ng/g-wet (24.0 ± 19.0 ng/g-wet) の範囲であった。また、海水濃度の高かった地点では他と比較して高濃度で検出されるなど、海水中の濃度レベルを反映するものであった。以上のことから、環境基準を上回る程ではないが、瀬戸内海において PCB が未だに広範囲に残留しており、瀬戸内海の中では、大阪湾および播磨灘が PCB 濃度の高い水域であることが分かった。

2) 瀬戸内海においては、海水中では T_4CB が 40~50% を占め、ムラサキイガイ中では H_6CB が 50% 近くを占めていた。ムラサキイガイ中での同族体組成は、海水中のそれより地点による特徴が反映されており、季節変動も小さいことが分かった。

3) 各地点の海水およびムラサキイガイ中の同族体組成のデータをクラスター分析にかけることによって、各地点の分類と特徴の把握が容易に行うことができた。その結果、海水については、上関、新居浜および南港が低塩素型、岡山、宇和島および徳島が高塩素型、その他の地点が中間型であり、ムラサキイガイについては、広島および南港が低塩素型、上関、宇和島および徳島が高塩素型、その他の地点が中間型に分類できた。

4) 各地点での海水中およびムラサキイガイ中の PCB 同族体、ならびに PCB 製品 (KC-300、400、500、600) のデータを用い、主成分分析により、PCB の起源推定を行った結果、海水はムラサキイガイに比較すると地点間の分布の差が小さい傾向にあり、分布が低塩素に集まっていることが分かる。このため海水から起源の推定を行うことは難しかった。一方、ムラサキイガイでは、比較的低塩素を多く含むものから高塩素を多く含むものまで存在しており、ムラサキイガイのデータを用いることで、海水のデータよりも詳しい起源推定が可能であった。

5) 瀬戸内海の海水は KC-300 および KC-400 の影響が強いと考えられるが、中でも大阪湾および播磨灘は KC-300 の影響を強く受けた地域であり、ムラサキイガイ中の PCB もそれを反映していることが明らかになった。一方、ムラサキイガイに関しては、大阪湾および播磨灘が低塩素化体の影響が多いのに比べて、それ以外の海域では塗料由来と考えられる

KC-600 などの高塩素化体の影響が強いことが明らかになった。また、大阪湾および播磨灘に比べて、本研究での調査地点では各地点の PCB 組成が比較的均質であることが示された。これは、本海域では類似の PCB 発生起源による暴露を受けたこと、また瀬戸内海は潮汐の差が比較的大きく、かつ潮流の速い海峡が各所に点在することから、巻き上げによる底質粒子の移動拡散性が高くなり、PCB 組成の地理的分布が比較的均一になりやすいものと考えられる。

6) 環境中および製品中で主要な異性体に焦点を絞って主成分分析を行ったところ、同族体のデータを用いた場合と同様に起源推定に関する考察が可能であり、主要な異性体を指標とした起源推定の有効性が示された。

7) 海水からムラサキイガイへの濃縮係数は脂肪含量と正の相関関係があることが明らかになった。また、肥満度が脂肪含量の代替指標となりうることが明らかになった。

8) 同地点、同時期に採取したムラサキイガイの 1 個体あたりの個体差を測定した結果、ムラサキイガイの PCB 濃度の個体差は小さく、考慮しなくてよいことが示された。

9) PCB の濃縮性について、各異性体の塩素置換位置に関する考察を行った結果、2,4,5 位に塩素置換の構造を持つ異性体が高濃度で濃縮されていることが分かった。この 2,4,5 位塩素置換の異性体は #101(2,2',4,5,5')、#118(2,3',4,4',5)、#138(2,2',3,4,4',5')、#149(2,2',3,4',5',6)、#153(2,2',4,4',5,5') など製品中にも多く含まれる異性体が多くあり、PCB の環境動態を考える上で重要となる構造を持つ異性体と言える。また、特異的に濃縮係数が低くなっている異性体は 2,3,4,5 位塩素置換を持つという共通点があり、2,3,4,5 位塩素置換の異性体はムラサキイガイ中に濃縮されにくいと判断できる。

10) ムラサキイガイの PCB 濃縮について、logKow を用いた濃縮係数の予測に関する QSAR 式への適用を検討したところ、logKow が 7.5 付近を境界として 2 つの一次式を使い分けることで、魚類と同様の形式で QSAR 式が適用可能であることが提示された。

以上のことから、ムラサキイガイを用いた生物モニタリング手法の瀬戸内海における広範囲の適用が可能であり、本手法を用いることで PCB 濃度レベルと PCB 組成の把握ができることが示された。また、測定データを用いて PCB 発生源の起源推定が可能であることが示された。これらのことから、本手法が有効なモニタリング手法であると判断できる。さらに、生態学的観および物理化学的観点からの濃縮特性に関する考察を行った結果、本手法の有効性とその評価に関する知見が得られた。

参考文献

- 1) Goldberg E. D. : The Mussel Watch-A first step in global marine monitoring, *Mar. Pollut. Bull.*, 6, 111, 1975
- 2) International Experts Meeting on Persistent Organic Pollutants, Towards Global Action, Meeting Statement (1995)
- 3) 残留性有機汚染物質(POPs)に関するストックホルム条約、環境化学、Vol.12、No.2、pp.422-476、2002
- 4) 日本化学会(編)：環境汚染物質シリーズ、PCB、丸善株式会社、1980
- 5) 千葉幹雄 “PCB 汚染とその分析法” 丸善株式会社、1973
- 6) 山形登、大喜多敏一 (編)：環境汚染分析法 9 PCB、大日本図書株式会社、1973
- 7) 山形登：生物濃縮、pp.65-92、産業図書、1978
- 8) Anders Bignert, Agneta Göthberg, Sören Jensen, Kerstin Litzén, Tjelvar Odsjö, Mats Olsson and Lars Reutergårdh : The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: a retrospective study of twenty years pollution monitoring ,*The Science of The Total Environment*, Vol.128, pp. 121-139, 1993
- 9) 酒井伸一、窪田葉子、平岡正勝：PCB 管理に関する今日的動向、環境化学、Vol.7, No.2, pp. 235-247, 1997
- 10) 酒井伸一、高月紘：残留性有機汚染物質(POPs)と廃棄物—その管理体系の考え方—、廃棄物学会誌、Vol.9, No.3, pp.211-225, 1998
- 11) 平井康宏、高月紘、酒井伸一：PCB 処理促進によるリスク削減効果の検討、環境化学、Vol.13, No.1, pp.103-115, 2003
- 12) 山科則之：PCB をなくすために、 <http://www.pcb.jp/> , 1997
- 13) K.Ballschmiter , R.Bacher : ダイオキシン—化学・分析・毒性—、関西新技術研究所監訳、株式会社 NTS、1999
- 14) 日本水環境学会関西支部 (編)：アプローチ 環境ホルモナーその基礎と水環境における最前線—、技報堂出版株式会社、2003
- 15) 厚生労働省：平成 12 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について、2000
- 16) 厚生労働省：平成 12 年度ダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究、2001
- 17) 飯村文成、佐々木裕子、津久井公昭、吉岡秀俊、東野和雄、竹田宜人、葛西孝司：東京湾における魚類のダイオキシン類、PCB 汚染、環境化学 Vol.12, pp.343-352, 2002
- 18) 宗宮功、津野洋：水環境基礎科学、コロナ社、1997
- 19) Shinsuke T., Annamalai S. : Bioindicators Suitable for Monitoring POPs in Developing Countries, STAP Workshop on The Use of Bioindicators, Biomarkers and Analytical Methods for the Analysis of POPs in Developing Countries, 2003
- 20) 崔 宰源、松田宗明、河野公栄、関丙允、脇本忠明：ウミネコの繁殖地における卵中の PCDD/Fs , non-orthoPCBs およびその他の有機塩素化合物、環境化学

- 21) Barry C. K., Frank A. P. C. G. : Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants in Lichen-Caribou-Wolf Food Chains of Canada's Central and Western Arctic, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.325-334, 2001
- 22) B.L.Bayne : *Marine mussels*, Cambridge University Press, 1976
- 23) R. P. Dales et al. : *Practical Invertebrate Zoology*, Blackwell Scientific Publications, 1981
- 24) 波部忠重、伊藤潔 : 原色世界貝類図鑑 [I], 保育社、1965
- 25) 27) 高柳和史、坂見知子 : 沿岸海域の重金属汚染モニタリングに向けた指標生物候補としての二枚貝の特性－総説－、水研センター研報、第 2 号、pp.35-46、2002
- 26) 細見彬文 : ムラサキイガイの生態学、山海堂、1989
- 27) 奥谷喬司編著 : 日本近海産貝類図鑑、東海大学出版会、2000
- 28) 日本水産学会 (編) : 水産学シリーズ 64、海産付着生物と水産増養殖、pp.100-107、恒星社厚正閣、1987
- 29) 田中康寛 : ムラサキイガイを用いた生物モニタリング手法の開発に関する研究、京都大学修士論文、2003
- 30) H. B. Moore : *Marine Ecology*, 1958
- 31) Barry C. K., Frank A. P. C. G. : Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants in Lichen-Caribou-Wolf Food Chains of Canada's Central and Western Arctic, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.325-334, 2001
- 32) 上野大介、高橋真、田辺信介、池田久美子、小山次朗 : イガイ移植実験における有機塩素化合物の蓄積挙動、環境化学、Vol.9, No.2, pp.369-378, 1999
- 33) Veith D.G., Defor D.L. and Bergstedt B.V. : measuring and Estimating the Bioconcentration Factor of Chemicals in Fish, *Fisheries Research Board of Canada*, Vol.36, pp.1040-1048, 1979
- 34) P. Isnard and S. Lambert : Estimating bioconcentration factors from octanol-water partition coefficient and aqueous solubility, *Chemosphere*, Vol.17, pp.21-34, 1988
- 35) J. Devillers, S. Bintein and D. Domine : Comparison of BCF models based on log P, *Chemosphere*, Vol.33, pp.1047-1065
- 36) 化学物質評価研究機構 (編) : 疎水性化合物の濃縮性に及ぼす分子の立体的かさ高さの影響について、2003
- 37) D. N. Brooke, A. J. Dobbs and N. Williams : Octanol: Water partition coefficients (P): Measurement, estimation, and interpretation, particularly for chemicals with $P > 10^5$, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol.11, pp.251-260, 1986
- 38) Antoon Opperhulzen, Els W. v. d. Volde, Frank A. P. C. Gobas, Djlen A. K. Liem and Jan M. D. v. d. SteenOtto Hutzinger : Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals, *Chemosphere*, Vol.14, pp.1871-1896, 1985
- 39) R. Anliker, P. Moser and D. Poppinger : Bioaccumulation of dyestuffs and organic pigments in fish. Relationships to hydrophobicity and steric factors, *Chemosphere*, Vol.17, pp.1631-1644, 1988

- 40) 西原力、斎藤昇二、松尾昌季：化学物質の生物濃縮機構とその構造活性相関、衛生化学、Vol.39、pp.494-508、1993
- 41) J. H. Canton, P. A. Greve, W. Slooff and G. J. van Esch : Toxicity, accumulation and elimination studies of α -hexachlorocyclohexane (α -HCH) with freshwater organisms of different trophic levels , *Water Reseach* , Vol.9 , pp. 1163-1169 .1975
- 42) 若林明子：化学物質と生態毒性、丸善株式会社、2003
- 43) 日本化学会（編）：海洋汚染とモニタリング、丸善株式会社、1973
- 44) Katsura Sugiura, Tohoru Washino, Mitsuo Hattori, Eiji Sato and Miki Goto : Accumulation of organochlorine compounds in fishes. Difference of accumulation factors by fishes , *Chemosphere*, Vol.8 , pp.359-364 , 1979
- 45) James M. McKim , John W. Nichols, Gregory J. Lien, Alex D. Hoffman, Carol A. Gallinat and Gertrude N. Stokes : Dermal Absorption of Three Waterborne Chloroethanes in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*) , *Fundamental and Applied Toxicology* , Vol.31 , pp.218-228 , 1995
- 46) 環境省：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）、1998
- 47) *Chemical Abstracts Index Guide* ; American Chemical Society : Columbus, PCBs
- 48) 千葉建治、大島泰雄：アサリを主とする海産二枚貝の濾水・摂取に及ぼす濁りの影響、日本水産学会誌、Vol.23、No.7-8、pp348-353、1957.
- 49) 環境省：野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル、2002
- 50) 天野幹大：PCB モニタリングにおける生物指標としてのムラサキイガイの評価に関する研究、京都大学修士論文、2001
- 51) PCB 混入機器等処理推進調査検討委員会：PCB 処理の推進について（中間報告）、環境化学、Vol.7 , pp.909-921 , 1997
- 52) 大阪府下水道技術研究会：寝屋川北部流域下水道外高度処理機構解析研究調査、2004
- 53) 環境省：平成 15 年度版 化学物質と環境、2001
- 54) 山口友加、佐藤太、秋山賢一郎、河野恵里子、堤史薫、高田秀重：ムラサキイガイを用いた沿岸海域の微量有機物質汚染のモニタリング、地球化学、Vol.34、pp.4-15、2000
- 55) 武志保、劔持堅志、難波順子、門田実：PCB 全異性体分析法を用いた魚介類の実態調査、岡山県環境保健センター年報、Vol.26、pp.65-72、2002
- 56) 早川健一、谷治毅、二宮隆、高月紘、酒井伸一：異性体分布から見た底質中ポリ塩化ビフェニル（PCBs）の発生源に関する考察、第十一回環境化学討論会講演要旨集、pp.142-143、2002
- 57) 宮崎一、山崎富夫、谷本高敏、樋渡武彦、木幡邦男：富栄養化海域いんおいて造成した干潟における二枚貝養成の試み、第 37 回日本水環境学会年会講演集、p.367、2003
- 58) 池田久美子、山田久、小山次郎：大きさ、生息深度および季節によるムラサキイガイ中有機スズ化合物濃度の変動、Vol.13、No.3、pp.673-681、2003
- 59) 田中博之：PCB、PCDD、PCDF 濃度の視覚的表現法の検討、環境化学、Vol.14、No. 1 、pp.25-31、2004

- 60) 中野武、松村千里、藤原英隆、鶴川正寛、藤森一男：PCB 環境モニタリングにおける分析法と問題点、第十一回環境化学討論会講演要旨集、pp.140-141、2002
- 61) Bjørn G. Hansen, Ana B. Paya-Perez, Mohammed Rahman and Bo R. Larsen : QSARs for K_{ow} and K_{oc} of PCB congeners: A critical examination of data, assumptions and statistical approaches , *Chemosphere*, Vol.13 , pp.2209-2228 , 1999
- 62) 国立環境研究所：環境ホルモンデータベース、<http://w-edcdb.nies.go.jp/>